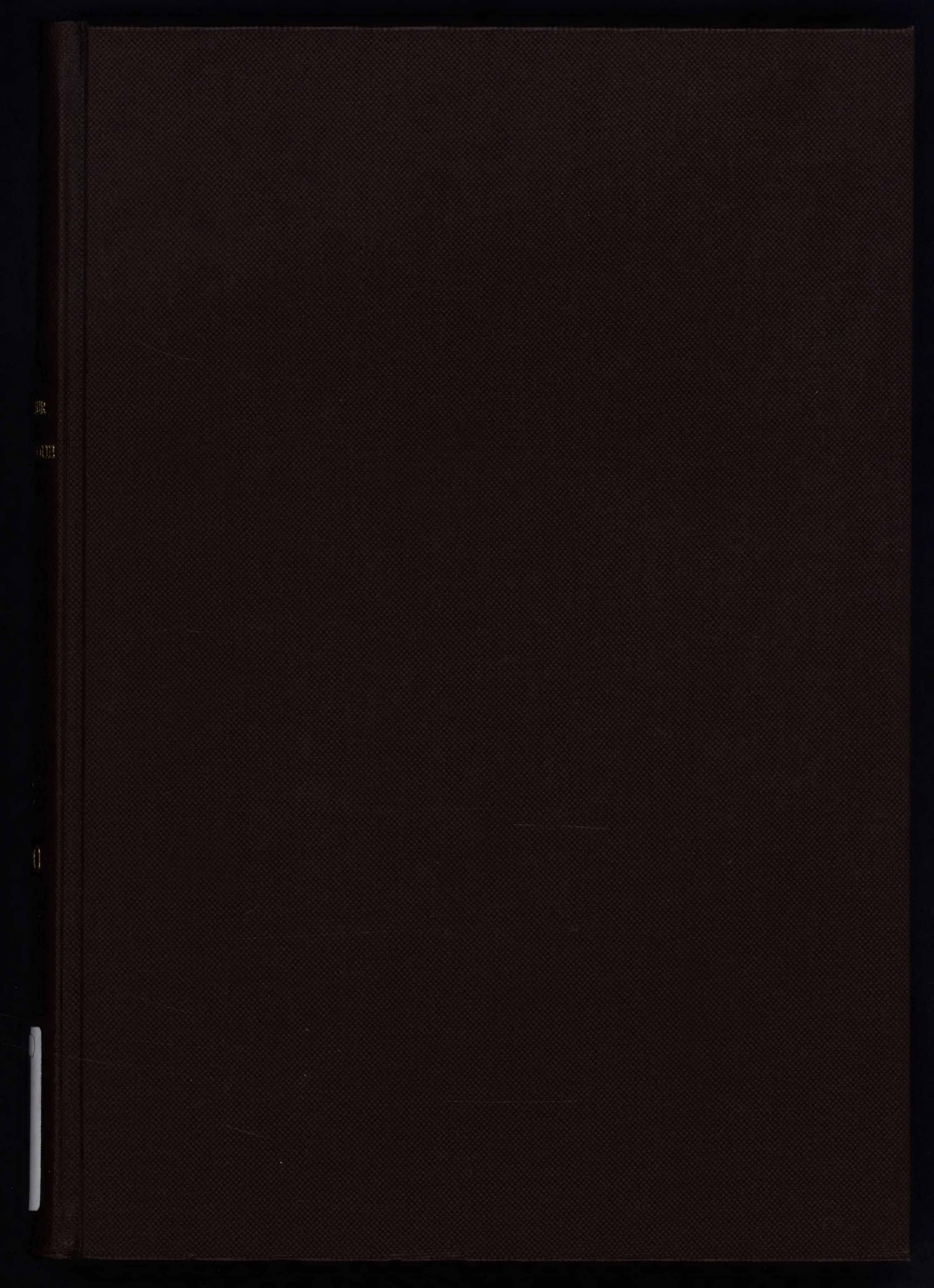


LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIVe. — Ire PARTIE

CINQUANTE-CINQUIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

QUARANTE-QUATRIÈME ANNÉE

55
1900

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE FRÈRES

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

Du Docteur QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques, chimiques et naturelles.

DIRECTEUR

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

TOME CINQUANTE-CINQUIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1900

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIVe. — Ire PARTIE

PARIS

CHEZ M. LE DR G. QUESNEVILLE

12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-QUATRIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIVe — 1re PARTIE

Livraison 697 JANVIER Année 1900

MODIFICATIONS PROBABLES DANS LE DÉVELOPPEMENT GÉNÉRAL DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

Par le Prof. **G. Lunge** (1).

Je traiterai une question commune à toutes les industries, mais qui est particulièrement importante pour l'industrie chimique : je veux parler du combustible et des autres sources de force motrice.

Le temps est loin où l'on traitait de plaisanterie l'épuisement plus ou moins proche des gisements houillers. Sans doute, il serait exagéré de fixer cette échéance à la prochaine génération, ou même à celle qui la suivra. Mais, à une époque où la production annuelle de charbon en Grande-Bretagne dépasse déjà 200 millions de tonnes, où celle des Etats-Unis menace de devenir encore plus considérable, où rien n'indique que l'on veuille s'arrêter dans cette voie de l'extraction à outrance, force nous est de considérer les choses d'un peu plus haut, et de nous demander comment doit finir tout ceci. Le terme peut-il être fixé à cinquante ans, à cent ans, à deux siècles ? Nous ne savons. Une seule chose est certaine : la supériorité que certains pays possèdent dans telle ou telle industrie, par suite de leur plus grande richesse en combustible naturel n'est qu'une question de temps, et, dans certains cas, ce temps est relativement court. A ce point de vue, il est clair que les Etats-Unis résisteront plus longtemps que n'importe quel pays d'Europe, en raison du développement énorme de leurs gisements houillers. Les réserves de charbon que l'on sait exister ailleurs, par exemple en Chine, seront certainement mises en exploitation bien avant que le manque de combustible se fasse sentir en Europe ; mais, dans la plupart des cas, les frais de transport élèveront probablement le prix de ce combustible au point de le rendre accessible seulement aux besoins domestiques, et non à l'industrie. Ces conditions suffiraient donc à déplacer le centre de gravité des industries qui consomment beaucoup de charbon, et au nombre desquelles se trouve l'industrie chimique.

La situation se compliquera évidemment du fait de l'épuisement d'autres mines — de celles de fer, par exemple — et de la découverte de nouveaux gisements en d'autres pays ; mais il est certain que ces conditions nouvelles apporteront des transformations profondes dans le régime économique des nations européennes. Si ces transformations ne sont pas immédiates, il est cependant probable qu'elle se manifesteront à une époque moins éloignée de nous que celle où les villes hanséatiques avaient le privilège exclusif de la vente du fer allemand en Angleterre, et où l'exportation de ce métal d'Angleterre dans les autres pays du monde était un crime puni des plus rudes châtiments.

La rupture de l'équilibre qui existe actuellement entre les différents pays industriels sera encore accélérée par d'autres facteurs. Il serait puéril de vouloir prophétiser à l'aventure ; mais nous sommes ici en face de deux réalités qui s'imposent à notre réflexion : l'électricité et la force hydraulique. Toute cette réserve d'énergie que des milliers d'années nous ont léguée sous forme de combustible fossile, et qui n'est qu'une fraction infinitésimale de l'énergie des rayons solaires qui ont frappé notre sol pendant cette période, n'est rien en comparaison de celle que le soleil dépense journellement pour l'évaporation de l'eau, et dont nous retrouvons une grande partie dans l'énergie mécanique formée par les chutes naturelles.

Il y a quelques années à peine, on n'avait encore utilisé qu'une bien faible proportion de cette énergie, même dans les pays de progrès industriel. Aujourd'hui, il semble que tout soit changé,

(1) Conférence faite à Liverpool, le 4 octobre 1899.

et le changement s'est produit avec une rapidité prodigieuse. En Grande-Bretagne, la transformation n'est pas très visible, bien que les établissements industriels des chutes de Foyers soient un exemple assez curieux de ce progrès. Mais, en Suisse, c'est une véritable fièvre qui règne pour l'utilisation des chutes d'eau que l'on trouve en abondance dans les vallées des Alpes, dans celles du Jura, et même sur le cours du Rhin. Même spectacle dans les régions montagneuses de la France, en Espagne, dans le Tyrol, en Italie, en Suède et en Norwège. Il se trouve que, précisément, les pays qui possèdent peu de gisements houillers sont bien pourvus en chutes d'eau. Réciproquement, l'Angleterre et l'Allemagne, qui n'ont rien à désirer au point de vue du combustible, sont à peu près dépourvues de forces motrices naturelles. Seuls les Etats-Unis jouissent du rare privilège de posséder à la fois, en abondance, ces deux sources de richesse nationale.

Il est permis de se demander pourquoi ce développement a été si rapide, et pour quelle raison ces chutes d'eau, qui n'étaient jusqu'ici qu'un objet d'admiration pour les touristes et un objet de crainte pour les régions avoisinantes, sont recherchées avec tant d'avidité, et canalisées avec tant de soins; pourquoi, la Suisse, la France, la Norwège ont attendu des siècles avant de se lancer dans ce genre d'exploitation ; pourquoi enfin cette utilisation des forces hydrauliques naturelles n'a pas commencé il y a trente ou cinquante ans, alors que le système d'utilisation lui-même, c'est-à-dire la turbine, était exactement aussi perfectionné qu'aujourd'hui.

La réponse est bien simple. Cette immense quantité d'énergie serait encore perdue aujourd'hui, comme elle l'a été de temps immémorial, sans les perfectionnements rapides que l'on a apportés à la transformation de l'énergie mécanique en électricité et à la transmission de cette énergie à distance par le moyen des courants à haute tension. En ce temps de progrès rapides, nous sommes assez disposés à oublier des faits relativement récents, et à négliger les transitions. Je suis donc excusable de rappeler une de ces transitions, d'autant qu'elle se rattache à un fait personnel.

Il y a environ quinze ans, alors que la machine dynamo-électrique était déjà parfaitement connue, et que l'éclairage par incandescence n'était plus une curiosité de laboratoire, je faisais partie d'une commission nommée par le conseil d'administration de l'Ecole polytechnique de Zurich, et chargée d'étudier la question de l'éclairage électrique dans les différents bâtiments de cet établissement. Il s'agissait de savoir si la force motrice nécessaire pourrait nous être fournie par l'administration des eaux, dont l'usine était située à 1 500 mètres environ de l'Ecole. La question fut résolue par la négative, sur l'avis d'un de nos professeurs de physique les plus distingués, qui nous démontra que le prix du câble en cuivre nécessaire à cette transmission serait absolument excessif. A cette époque, il n'était jamais question, en pareil cas, d'employer les courants à haute tension. Quelques années après, en 1889, le même professeur présidait en personne aux fameuses expériences de Francfort, dans lesquelles une force de plusieurs centaines de chevaux était transmise de Lauffen, au moyen d'un câble de faible diamètre traversé par un courant à haute tension, sur une distance d'environ 75 kilomètres. On sait d'ailleurs que cette expérience fut le point de départ d'une évolution dans le problème, aujourd'hui réalisé, de la transmission des forces à distance. C'est, en effet, depuis cette époque, qu'il est devenu possible de capter la force motrice dans des régions montagneuses, parfois difficilement accessibles, de la transformer en courant à haute tension, de la conduire sur une distance considérable jusqu'à un point mieux approprié aux opérations industrielles, et de l'y transformer en courant à faible voltage.

Si nous considérons, par exemple, que le prix de la force motrice dans les régions basses de la Suisse est d'environ 280 francs par cheval et par an, alors que, dans les districts montagneux, la même unité produite par une chute d'eau bien aménagée revient à 25 ou 30 francs, il est inutile d'insister sur les avantages qu'offrirait le second système dans les régions encore mieux situées.

Il est vrai, d'autre part, que ces avantages se trouvent notablement réduits, non pas tant par les pertes de courant sur la ligne, que par l'établissement même de cette ligne et par son entretien. En Suisse, nous estimons actuellement que, à une distance de 100 kilomètres de la chute d'eau, le prix de la force motrice transmise est sensiblement le même que celui de la force que l'on produirait sur place par la vapeur. Mais on voit que la marge est encore considérable, et que la facilité d'obtenir la force motrice à bon marché favorisera singulièrement le développement de certaines industries qui ne pouvaient vivre avec le charbon comme unique source d'énergie.

Il est un point qu'il ne faut pas perdre de vue, parce qu'il constitue un des facteurs les plus importants de toute entreprise commerciale. Je veux parler du prix de transport des matières premières à l'usine, et du transport des produits manufacturés jusqu'aux centres de consommation. Une autre question très importante est celle de la main d'œuvre, qu'il est parfois difficile de se procurer dans les régions montagneuses. Toutes ces conditions constituent, dans bien des cas, des impossibilités absolues à la construction d'usines dans des localités où la force motrice économique est cependant très abondante. De même, l'éloignement de tout centre commercial peut rendre impossible le développement de certaines industries nécessitant beaucoup de transports. Certains frais que l'on peut supporter lorsqu'il s'agit de marchandises d'un prix élevé,

telles que le chlorate de potasse ou le carbure de calcium, deviennent prohibitifs dans certaines conditions pour le chlorure de chaux et le carbonate de soude. D'une façon générale, on peut dire qu'en ce qui concerne la grosse industrie chimique, l'avantage de la force motrice hydraulique n'est pas évidente *a priori*.

Il y a lieu de considérer également l'influence considérable des droits de douane sur la possibilité d'exportation et d'importation. Enfin — et je touche en ce moment à un sujet fort délicat — il faut faire entrer en ligne de compte les forces mentales des différents peuples engagés dans la question, leur mode d'éducation, leur esprit d'initiative et la faculté plus ou moins grande qu'ils auront de saisir et d'utiliser toute nouvelle application des forces naturelles. Cette énergie cérébrale est, pour le moins, aussi précieuse que les autres formes plus tangibles de l'énergie.

J'ai déjà dit qu'il y a une limite à la transmission de l'énergie par l'électricité sous forme de courants à haute tension, ou, du moins, qu'au delà de cette limite le prix de la force motrice devient inabordable pour les besoins industriels. Nous ne devons pas, cependant, oublier que de nouvelles inventions, de nouvelles découvertes pourront reculer cette limite. Il n'est pas absurde de supposer qu'on pourra, quelque jour, effectuer économiquement cette transmission à plusieurs centaines de kilomètres.

Les accumulateurs eux-mêmes sont susceptibles de perfectionnements. A l'heure actuelle, l'accumulateur portatif le plus répandu est encore le charbon ; mais, d'une part, sa transformation en énergie mécanique est bien imparfaite, et, d'autre part, il n'est pas en notre pouvoir de le créer à volonté. Un autre accumulateur portatif, dont l'utilisation est toute récente, est le carbure de calcium ; et il est assez curieux de constater que la plupart des nouvelles installations hydrauliques créées en France, en Autriche et en Suisse ont pour principal objet la fabrication de ce produit, bien qu'à l'heure actuelle il soit encore uniquement appliqué à la préparation du gaz acétylène. Est-il donc impossible que, le jour où le carbure de calcium sera fabriqué économiquement, l'acétylène puisse servir de base à une multitude d'autres applications calorifiques ou chimiques ? Qui oserait dire que l'on ne découvrira pas quelque autre produit permettant d'accumuler l'énergie sous une forme encore plus économique ? Dès lors, l'utilisation pratique de la force emmagasinée dans les cours d'eau de toute la région des Alpes serait accrue dans d'énormes proportions.

Je n'ai pas la prétention d'épuiser le sujet de l'utilisation des forces hydrauliques naturelles. Je ne m'occuperai ici que de leur transformation, avec ou sans l'intermédiaire de l'électricité, en énergie calorifique, et des limites dans lesquelles cette énergie tend actuellement à remplacer celle obtenue par combustion de la houille.

Nous apprécierons mieux la question en examinant quelques chiffres.

A la dernière assemblée annuelle de la Société électrochimique allemande, le professeur Borchers a présenté quelques statistiques, dont je reproduirai les plus intéressantes. On trouvera dans le tableau ci-après les quantités d'énergie électrique déjà appliquée à l'industrie électrochimique et à l'industrie électro-métallurgique. Il s'agit uniquement des installations déjà existantes ou dont le montage est déjà entrepris (1).

Pays	Chutes d'eau (chevaux-vapeur)	Machines à vapeur (chevaux-vapeur)	Valeur des produits réalisables (en livres sterling)
Autriche	27 000	23	550 000
Belgique	»	1 000	30 000
France	110 140	1 300	2 250 000
Allemagne	13 800	16 173	2 750 000
Grande-Bretagne	11 500	8 150	450 000
Italie	29 485	»	480 000
Norwège	31 500	»	370 000
Russie	6 075	1 500	225 000
Espagne	7 100	»	140 000
Suède	29 000	»	440 000
Suisse	38 950	»	630 009
Etats-Unis	72 300	11 750	19 500 000
Canada	1 500	»	22 500
Transvaal	»	454	1 440 000

En ce qui concerne les Etats-Unis, il est certain que la force hydraulique utilisée à la production de l'électricité sera considérablement plus élevée dans un avenir très proche. Dans le même pays, la force motrice produite à l'aide du gaz naturel, et transformée en énergie électrique pour les usages chimiques et métallurgiques, est actuellement d'environ 2.500 chevaux.

(1) Cette statistique, établie en juin 1899, a déjà subi des modifications (*Note du traducteur*).

La force hydraulique totale, actuellement utilisée dans les pays énumérés ci dessus, est de 378.000 chevaux, contre 40.350 chevaux produits par la vapeur. Encore une partie de cette dernière force est elle obtenue, non pas au moyen de charbon, mais au moyen de lignite de basse qualité ou de tourbe, qu'il serait impossible d'utiliser autrement pour les besoins industriels. Tel est le cas dans certaines régions de l'Allemagne. On a songé depuis bien longtemps à utiliser la tourbe d'Irlande. Il est certain que les résultats très satisfaisants obtenus à Bitterfeld, dans la Saxe prussienne, pourraient être également atteints dans la région du marais d'Allan.

La valeur considérable des produits obtenus en Amérique à l'aide de l'électricité provient surtout de la métallurgie (cuivre, argent, or et aluminium). Laissant de côté cette industrie spéciale, je donnerai quelques chiffres relatifs aux produits chimiques proprement dits, c'est-à-dire aux quantités que Borchers estime devoir être produites lorsque toutes les installations achevées ou en achèvement seront en pleine marche.

Pays	Chlorate de potasse (tonnes)	Potasse caustique (tonnes)	Soude caustique (tonnes)	Chlorure de chaux (tonnes)	Carbure de calcium (tonnes)	Carborundum (tonnes)
Autriche	»	»	7 200	15 750	21 000	»
Belgique	»	»	1 600	3 500	»	»
France	6 300	»	45 280	99 050	35 000	800
Allemagne	120	17 280	2 600	51 200	12 444	225
Grande-Bretagne . .	»	»	11 200	24 500	8 100	»
Italie	»	»	»	»	29 450	»
Norwège	»	»	»	»	24 500	»
Russie	»	»	2 400	5 250	6 000	»
Espagne	»	»	3 860	7 350	5 000	»
Suède	2 000	»	»	»	25 000	»
Suisse	1 850	»	3 300	7 200	28 250	»
Etats-Unis	330	»	5 120	11 200	60 000	»
Total	10 600	17 280	82 560	225 000	254 744	1 825

Il n'est pas tenu compte, dans cette statistique, de certains produits tels que le sodium, la céruse, etc., et d'ailleurs je ne voudrais garantir en aucune façon l'exactitude rigoureuse des chiffres fournis par Borchers, aussi bien pour le présent que pour l'avenir immédiat. Il est probable que l'on pourrait trouver quelque exagération dans certains de ces chiffres, en particulier pour ceux qui concernent la France [1].

Quoiqu'il en soit, ces résultats, dans leur ensemble, ne doivent pas être très éloignés de la vérité. En les prenant comme base, on estime que les installations électriques actuellement existantes pourraient produire ensemble 80.000 tonnes de soude caustique à 70 %, 17.000 tonnes de potasse caustique à 80 %, 11.350 tonnes de chlorate de potasse et 225.000 tonnes de chlorure de chaux. La majeure partie de cette production serait réalisée par la force hydraulique, une partie notable par la lignite de l'Allemagne centrale, et enfin une très faible proportion par le charbon.

Enfin, nous devons considérer que les richesses houillères sont limitées, et que, si considérables soient-elles, leur épuisement n'est qu'une affaire de temps. La force hydraulique, au contraire, est permanente. Elle ne dépend que de conditions topographiques à peu près invariables, et l'on peut admettre que, pratiquement, elles resteront toujours ce qu'elles sont aujourd'hui. Les avantages comparatifs des contrées pourvues de chutes d'eau ne feront donc que s'accroître avec le temps

Si nous considérons, à un point de vue un peu plus élevé, la question générale du combustible et de la force motrice, ainsi que du développement industriel qui s'y trouve intimement lié, nous pouvons distinguer deux grandes périodes caractéristiques. La première s'étend depuis le commencement même de l'humanité jusqu'à une époque qui ne date guère que de cent ans. Pendant cette première période, le seul combustible employé est le bois. Les seules sources d'énergie sont celles de l'homme, des animaux, de l'eau et du vent. Bien qu'à différentes époques de cette période certaines nations se soient illustrées dans les arts industriels, et en particulier dans celui de la céramique, le progrès scientifique fut toujours très lent ; il fit même place, parfois, à des reculs considérables. L'art de construire des routes, d'élever des édifices atteignit un développement admirable ; mais, ici encore, l'emploi du fer était réduit au minimum, et la machine proprement dite n'était conçue que sous ses formes les plus élémentaires.

(1) Sauf en ce qui concerne le chlorate de potasse et la potasse caustique, dont la fabrication est dès à présent très régulière, les chiffres fournis par Borchers, aussi bien pour la France que pour tous les autres pays, ne sont que des évaluations sans grand intérêt. Ils sont *calculés ;* c'est dire qu'ils ne peuvent être exacts. La force motrice *utilisable* ne saurait servir de base au calcul d'une fabrication qui n'est pas encore au point (*Note du traducteur*).

La même observation subsiste pour toutes les industries ayant quelque rapport avec la chimie. Pour ne citer qu'un exemple, je rappellerai que les lampes de bronze trouvées à Pompéi, et qui sont de véritables modèles d'art classique, ne sont pas supérieures, comme instruments scientifiques, aux lampes des Esquimaux. On peut même dire que leur construction n'a fait aucun progrès jusqu'à la fin du siècle dernier. En ceci, comme en mille autres exemples, nous notons l'origine d'une phase vraiment nouvelle a l'époque où deux grands événements sont venus bouleverser le monde : je veux parler du réveil de l'esprit humain avec la Révolution française, et de la naissance de l'industrie moderne sous ses trois formes principales de la chimie, de la métallurgie et de la construction mécanique.

Or, il suffit d'y réfléchir un peu, pour voir que toutes ces grandes inventions ne se seraient pas produites, ou, tout au moins, seraient retombées aussitôt dans l'oubli si, depuis cette époque, toutes les nations civilisées ne s'étaient rendu compte, les unes après les autres, de la valeur inestimable des combustibles fossiles comme source de puissance. Il était naturel que cette notion se fit jour surtout en Angleterre, où se trouvent les houillères les plus riches et les plus aisément accessibles de toute l'Europe. Il était naturel, aussi, que l'Angleterre prît la tête de ce mouvement industriel qui s'est développé en progression géométrique depuis cinquante ans, et dont la base indispensable est encore la houille.

Sans doute, d'autres circonstances ont contribué à établir cette suprématie industrielle en Grande-Bretagne, car il ne faut pas oublier que la seule présence de combustible minéral n'eût pu produire un tel effet. La Chine et l'Amérique du Nord possèdent des gisements houillers beaucoup plus considérables que ceux de l'Angleterre ; mais ni les Chinois, ni les Peaux-Rouges n'en ont su tirer parti jusqu'à présent. Les premiers habitants de l'Angleterre eux-mêmes n'avaient jamais songé à bénéficier de ces richesses naturelles, et, pendant bien des siècles, l'industrie anglaise fut peu de chose en comparaison de celle des pays continentaux, en particulier de la France, de l'Allemagne, de l'Italie et de la Hollande. Mais lorsque, par suite de circonstances heureuses, l'épuisement graduel des forêts de Grande-Bretagne eut attiré l'attention sur la possibilité d'utiliser les combustibles minéraux, il se trouva qu'à la même époque de grands savants et de grands inventeurs — surtout en Angleterre et en France — eurent l'intuition du sort réservé à cette richesse naturelle, et indiquèrent tout le parti qu'on en pouvait tirer.

Nous entrons ici dans la seconde des grandes périodes dont j'ai parlé précédemment. Elle n'a qu'un siècle ; mais dans ce siècle, les industries chimiques et métallurgiques se sont développées cent fois plus qu'elles ne l'avaient fait dans tous les autres siècles réunis. Il était naturel que la Grande-Bretagne prît la direction de ce mouvement. Elle possédait à la fois les matières premières et l'esprit d'initiative, à un plus haut degré que toute autre nation. Elle était, en outre, tout particulièrement favorisée par sa situation insulaire, qui la tint à l'abri des effets directs résultant des vingt-cinq années de guerre qui suivirent la Révolution française et rendirent tout progrès industriel extrêmement difficile, sinon impossible sur le continent [1].

L'Angleterre avait ainsi conquis une avance, qu'elle a conservée longtemps après, et qu'elle n'a pas encore tout à fait perdue, grâce à la puissance de ses capitaux et des avantages naturels de son territoire. Mais la perte de cette suprématie n'est qu'une question de temps, car de nouveaux rivaux ont surgi, qui n'étaient pas encore en mesure de lutter il y a une génération, mais qui possèdent, comme la Grande-Bretagne, du charbon, de l'intelligence et de l'énergie, et qui réclament leur place à l'avant-garde du progrès industriel.

Sans arrêter notre vue à une simple nation, nous ne pouvons, en réalité, séparer le progrès merveilleux de l'industrie pendant cette seconde période, en réalité si courte, du *charbon* lui-même, sans lequel ce progrès eût été impossible. Pendant des milliers d'années, la terre a tourné dans son orbite, et tout ce qui est resté de cette longue période, sous forme d'énergie potentielle, c'est un stock bien restreint de charbon. Il y a six ou sept mille ans que l'homme a quitté l'état sauvage, et il a édifié graduellement la civilisation actuelle sans avoir recours, d'une façon appréciable, au charbon comme combustible, et sans en faire le moindre usage comme source de force motrice. Il y a un peu plus d'un siècle seulement que ce stock d'énergie potentielle a été attaqué, et on l'exploite aujourd'hui avec une telle rapidité, que la seconde période de l'histoire industrielle, période basée sur l'emploi du charbon, menace de ne durer que quelques centaines

(1) Sans entrer dans une discussion en règle, on pourrait cependant montrer que le mouvement scientifique et le progrès industriel n'ont pas été ralentis en France par ces vingt-cinq années de guerre. Dans le domaine de la chimie pure, il suffirait de rappeler que la lettre d'Ampère à Berthollet, sur la loi des combinaisons, est datée du 30 avril 1814. Dans le domaine de la chimie industrielle, il ne faut pas oublier que le brevet Leblanc est du 23 septembre 1791, qu'en 1806 Saint-Gobain exposait déjà des glaces fabriquées à la soude artificielle, qu'en 1810 l'usine de Payen, près de Paris, et celle de Dieuze fonctionnaient régulièrement, qu'enfin *le procédé fut importé en Angleterre par Losh en* 1814. A cette époque, la France trouvait le moyen de se battre contre l'Europe coalisée et de créer en Angleterre une industrie comme celle de la soude. Ce n'était donc qu'une apathie relative (*Note du traducteur*).

d'années. Ce sera donc un épisode insignifiant dans l'histoire du monde, une sorte de transition entre la première période et la troisième, qui sera caractérisée par l'utilisation directe ou indirecte de l'énergie solaire, partiellement transformée, par exemple, en force hydraulique.

Cette seconde période, que nous pourrions appeler l'âge du charbon, a été d'une importance incalculable pour le progrès de l'humanité, car il est peu probable que l'homme eût trouvé moyen d'utiliser les produits naturels et les forces vivantes de la nature sans l'aide de cet accumulateur remarquablement commode qu'est le charbon. Mais, pour ces raisons mêmes, le rôle joué par le charbon dans l'histoire de l'humanité n'est qu'un rôle transitoire, et transitoires aussi doivent être les avantages recueillis par les contrées qui possèdent ce précieux combustible. Au contraire, l'avantage futur sera aux pays dans lesquels les énergies terrestre et solaire se manifesteront plus abondamment. Ces énergies peuvent, sans doute, être utilisées de différentes façons ; mais, pour le moment, nous n'avons à considérer que la force hydraulique, et, comme moyen pratique de la manier, nous n'avons à considérer que sa transformation en électricité, qui peut être utilisée directement, ou retransformée elle-même en force motrice ou en chaleur.

Pour résumer tout ce qui précède, et en nous bornant à la question de l'industrie chimique, nous dirons donc que la fabrication des produits réalisables uniquement par l'électricité, comme le carbure de calcium, et des produits plus économiquement réalisables à l'aide de cet agent qu'à l'aide de tout autre, sera, dans l'avenir, le monopole des pays possédant de grandes chutes d'eau. Elles se partageront ce monopole dans une proportion qui sera réglée par le prix de transport des matières premières aux lieux de production et des produits finis aux lieux de consommation. La fabrication des chlorates, par exemple, peut être entreprise en des points beaucoup plus éloignés des centres de consommation que le chlorure de chaux, par exemple. En ce qui concerne les chlorates, les procédés électrolytiques ont donc de grandes chances de primer tous les autres.

D'après les statistiques du professenr Borchers, les usines électrochimiques fonctionnant déjà, ou sur le point de fonctionner, sont en mesure de produire annuellement 225.000 tonnes de chlorure de chaux, ce qui représente à peu près la consommation du monde entier. Mais il serait exagéré de prétendre que les procédés Deacon et Weldon vont disparaître sous peu. Il est probable qu'un grand nombre d'usines électrolytiques, ne figurant aujourd'hui que sur le papier, ne sont pas encore près d'être construites, précisément parce que le chlorure de chaux qu'elles fabriqueraient ne saurait lutter contre celui de Weldon ou de Deacon, qui est produit sur les lieux mêmes de consommation.

Il va de soi que des nations comme l'Angleterre, dont la richesse industrielle repose presque entièrement sur les gisements houillers, ne se laisseront pas déposséder de leur suprématie sans tenter de vigoureux efforts. Ces efforts deviendront surtout nécessaires lorsque le prix des charbons augmentera en raison de l'épuisement des houillères ou des difficultés de plus en plus grandes que l'on éprouvera à l'extraire du sol. Mais, sans considérer cet avenir qui, somme toute, est encore assez lointain, la situation actuelle de la grosse industrie chimique est assez sérieusement menacée pour que l'on étudie, dès à présent, le seul moyen de reculer le plus possible la date de l'échéance fatale. Ce moyen est l'économie du combustible.

Tour ceux qui traversent les régions boisées des Etats-Unis ont observé avec quelle imprévoyance les forêts sont sacrifiées aux besoins industriels. En bien des endroits, cette imprévoyance a déjà fait sentir ses effets. Et ceci, cependant, n'est rien si l'on songe aux richesses qui ont été dilapidées sous forme de charbon, depuis que cette source d'énergie est entre nos mains. Car, après tout, les forêts repoussent ; le charbon, au contraire, ne se reproduit pas. En y songeant bien, on s'aperçoit que, même aujourd'hui, d'énormes quantités de charbon sont brûlées sans le moindre souci de l'économie. Un nombre considérable de machines à vapeur, non pourvues d'appareils de condensation, consomment jusqu'à 2,3 kil., et même 2,7 kil., de charbon par cheval-heure, alors que les meilleures machines marines n'en consomment que 575 grammes, et que les moteurs à gaz Dowson en consomment à peine 450 grammes. Je sais fort bien que l'économie réalisée en produisant la force motrice dans des stations centrales, au moyen de générateurs et de machines très perfectionnés serait, dans bien des cas, contrebalancée et au delà par les frais nécessaires à la subdivision de cette force et à sa transmission aux points où elle doit être utilisée ; mais, il n'en est pas moins vrai que, même dans cette voie, il reste encore de grands progrès à réaliser.

Considérons maintenant l'un des appareils industriels qui consomment le plus de charbon : le haut-fourneau. Il est certain que les choses ont changé depuis trente ans. Lorsque je vins en Angleterre pour la première fois en 1864, tous les districts sidérurgiques du Staffordshire, de la Tyne et du Lanarkshire étaient éclairés, la nuit, de flammes énormes qui s'échappaient du gueulard des fourneaux. L'emploi des récupérateurs était tout à fait exceptionnel. Il n'en va plus de même aujourd'hui, et il n'existe probablement plus un seul haut-fourneau à gueulard ouvert dans tout le Royaume-Uni. Partout, les gaz perdus sont utilisés au chauffage du vent, à la production de vapeur, etc... Mais, en dépit de tous ces progrès, les pertes de chaleur sont encore

énormes, et ce n'est que récemment que l'on a songé à construire des machines permettant d'utiliser la totalité des gaz du haut-fourneau à la production de force motrice.

Le dernier exemple que je citerai est la fabrication du coke. En Angleterre, 90 % du coke sont encore actuellement produits dans des fours de type ancien. On perd 10 à 15 % du coke et la totalité du goudron et de l'ammoniaque. Ici encore, je n'ai pas besoin qu'on m'explique les raisons d'un progrès si lent à venir, et je dois reconnaître que quelques-unes de ces raisons, parmi lesquelles se trouve le prix élevé des nouvelles installations, sont parfaitement valables. Mais alors, pourquoi les fabricants de coke allemands, qui certes ne disposent pas de plus de capitaux que leurs confrères d'Angleterre, n'ont-ils pas hésité à introduire chez eux les nouvelles méthodes? Si j'ai consenti, tout à l'heure, à admettre quelques-unes des raisons fournies par les industriels anglais, il en est d'autres qu'il serait puéril de prendre en considération, et, parmi celles-ci, je citerai l'idée préconçue d'après laquelle le coke fabriqué dans des fours à récupération serait de qualité inférieure à l'autre. C'est là une assertion démentie par plusieurs années d'expérience dans tous les pays métallurgiques.

Un des efforts les plus sérieux en vue d'une meilleure utilisation du charbon est représenté par le gazogène de Mond. Mais cet appareil n'est pas calculé pour extraire du charbon un pouvoir calorifique supérieur à celui de sa combustion directe ou de sa transformation en un autre combustible gazeux. Son but est de récupérer l'azote du charbon sous forme d'ammoniaque. Ce but, je suis persuadé que le gazogène de Mond le réalise ; mais, à ce point de vue, il est en concurrence directe avec l'appareil imaginé pour utiliser l'ammoniaque des gaz de four à coke, et qui, appliqué à tous les fours, suffirait à produire deux fois plus d'ammoniaque que le monde entier n'en exige.

Le prix élevé du gazogène Mond, et la crainte bien naturelle de voir tomber rapidement le prix de l'ammoniaque en raison même d'une surproduction qui deviendrait inévitable, ont retardé l'application et le développement de cet appareil. Et de fait, ce n'est pas encore sur lui qu'il faut compter pour résoudre le grand problème du charbon comme source de force motrice.

Je dirai maintenant quelques mots d'un autre procédé, beaucoup moins connu que les précédents, puisqu'il est d'invention assez récente et que son application pratique ne date guère que d'un an ou deux. Je veux parler de la fabrication du gaz à l'eau imaginée par Dellwik, et plus généralement désignée sous le nom de procédé Dellwik-Fleischer, l'invention primitive ayant été considérablement perfectionnée par le second de ces auteurs.

On se souvient peut-être que le gaz à l'eau avait été considéré, il y a déjà bien des années, comme le « gaz de l'avenir ». Personnellement, je me sentis obligé, à cette époque, de ramener à leur juste valeur les appréciations par trop optimistes que je rencontrai sur mon chemin, et je m'efforçai de montrer que le véritable avenir de ce gaz se bornerait probablement à son emploi, dans certaines conditions, pour l'éclairage et pour la production de très hautes températures. (A cette date, il n'était pas encore question du chauffage électrique). Je refusai d'admettre que le gaz à l'eau pût être considéré comme un combustible universel, parce que sa production même entraînait la perte nette de la moitié du pouvoir calorifique du combustible mis en œuvre.

Actuellement, les conditions se trouvent changées du tout au tout, et je dois en fournir l'explication.

Je rappelerai tout d'abord que la production du gaz à l'eau est une réaction endothermique, représentée par l'équation :

$$C + H^2O = CO + H^2$$

Elle exige 29.000 calories par gramme-molécule si l'on emploie de la vapeur, et 40.000 si l'on emploie de l'eau. En pratique, cette quantité de chaleur est fournie en portant une forte charge de combustible au rouge vif par soufflage d'air. Le gaz à l'eau est alors produit en remplaçant le soufflage d'air par un soufflage de vapeur ; mais ce second soufflage ne peut être prolongé que tant que la charge de combustible n'est pas descendue au-dessous de la température nécessaire à la réaction, c'est-à-dire au-dessous de 1000° C. environ.

La première période, dite période de soufflage, durait primitivement 10 minutes, et la seconde phase, dite période de gazéification, 5 minutes seulement. Pendant la première phase, les gaz sortant de l'appareil renfermaient, outre l'azote, non pas de l'acide carbonique, mais uniquement de l'oxyde de carbone. Ceci est dû à ce que, *dans les circonstances ordinaires*, le carbone est brûlé, non pas à l'état de CO^2, mais à l'état de CO. De plus, toute trace d'acide carbonique qui pourrait se former dans la région des tuyères serait réduite à l'état d'oxyde de carbone en traversant la masse de charbon incandescent avant de sortir de l'appareil. Il suffit de rappeler que cette réaction forme précisément la base du fonctionnement de tous les gazogènes, dont l'appareil Siemens représente le type principal. Or, ces gazogènes fonctionnent souvent avec une hauteur de combustible de 0m,90 seulement, alors que, dans les cubilots qui produisent le gaz à l'eau, la hauteur du combustible n'est jamais inférieure à 1m,20 et atteint parfois 3 mètres, de manière à accumuler une quantité de chaleur suffisante pour la phase de gazéification.

La conséquence de cette disposition est que l'on consomme autant de combustible pendant la phase de soufflage que pendant la phase de gazéification, et que l'on n'utilise que le carbone brûlé dans la seconde phase, soit environ 45 °/₀ seulement du pouvoir calorifique total du combustible. Le gaz qui se dégage pendant la première période contient également de l'oxyde de carbone ; mais il est trop dilué pour qu'on puisse l'utiliser sur place, et son volume est trop considérable pour qu'on puisse songer à le diriger sur un autre lieu d'utilisation. Enfin, sa production et sa composition sont irrégulières, ce qui le rend beaucoup moins avantageux qu'un gaz de générateur Siemens ordinaire, dont le pouvoir calorifique serait le même et dont on peut toujours régler le débit beaucoup plus facilement. Il n'est donc pas surprenant que toutes les espérances que l'on avait fondées, il y a dix ou quinze ans, sur le gaz à l'eau, aient été déçues.

Le nouveau procédé, auquel j'ai déjà fait allusion, a été inventé, il y a trois ans, par un suédois, M. Carl Dellwik [1]. Dans ce procédé, la phase de soufflage ne produit que de l'acide carbonique, au lieu d'oxyde de carbone. Pour un poids donné de combustible, le rendement en gaz à l'eau est donc plus que doublé. Au début, on n'accorda que peu de créance aux résultats de cette invention ; mais les doutes se dissipèrent bientôt à la suite des rapports que rédigèrent Vivian B. Lewes, Bunte et Leybold, et des conclusions qu'ils présentèrent sur la marche de l'appareil Dellwik qu'ils avaient vu fonctionner à Warstein, en Westphalie. Les premiers essais pratiques ont été conduits par le Dr Fleischer. Je décrirai l'un de ces essais, auquel j'ai assisté en juin dernier.

Nous avons marché pendant 8 heures consécutives, ce qui correspondait à 26 cycles complets, comprenant chacun une phase de soufflage et une phase de gazéification. Les temps occupés respectivement par chacune de ces phases étaient à peu près inverses de ceux exigés par l'ancienne marche, c'est-à-dire que le soufflage durait en moyenne 1 minutes 3/4 au lieu de 10 minutes, et la gazéification 8 à 10 minutes au lieu de 5. Le gaz à l'eau obtenu était de qualité normale. L'analyse faite sur un échantillon moyen a donné les résultats suivants :

Oxyde de carbone	39,65	p. 100
Hydrogène	50,80	»
Méthane	0,82	»
Carbures C^nH^{2n}	0,05	»
Acide carbonique	4,65	»
Oxygène	0,20	»
Azote	3,83	»
	100,00	p. 100

Le gaz de la période de soufflage a été analysé pour chaque opération. Il ne renfermait que des traces d'oxyde de carbone ; sa teneur en acide carbonique variait de 17 à 19 °/₀, celle en oxygène de 1 à 2 °/₀.

Le coke était pesé avant d'être chargé, et l'on prenait soin d'avoir toujours dans le gazogène le même poids de combustible. Nous avons ainsi brûlé 245 kilogrammes de coke, et produit 632 mètres cubes de gaz (volume ramené à 0°C. et 760 millimètres). Ceci correspond à 2,58 m. c. de gaz par kilogramme de coke. Or, Vivian B. Lewes avait précédemment trouvé 2, 56 m. c. On voit que les résultats sont absolument concordants. Ce rendement est sensiblement double de celui fourni par le meilleur des anciens procédés. En résumé, au lieu d'utiliser 45 °/₀ du pouvoir calorifique du combustible, Dellwik en utilise 82 °/₀, et en perd 18 °/₀, principalement par radiation en raison de la haute température de l'appareil.

Comment concilier ces résultats avec le fait que, jusqu'ici, tous les autres types d'appareils n'ont produit que de l'oxyde de carbone pendant la période de soufflage et n'ont donné, en moyenne, que 1 mètre cube de gaz par kilogramme de coke brûlé ? Contrairement à ce que l'on pourrait croire, la construction de l'appareil Dellwik ne diffère pas sensiblement de celle des autres gazogènes ; mais le vent y est soufflé sous pression, et cette pression est exactement calculée suivant la hauteur de la charge de coke, de manière à réaliser une vitesse beaucoup plus grande du courant gazeux. Ainsi, dans le même espace de temps, chaque unité de carbone se trouve en contact avec une quantité d'oxygène beaucoup plus grande que dans les autres procédés. Les conditions d'équilibre chimique se trouvent changées à cette température, en sorte que le point où le carbone ne se combine qu'avec 1 atome d'oxygène se trouve reculé, et, en réalité, c'est encore de l'acide carbonique qui se forme à 1000 — 1200°C. Pour la même raison, cet acide carbonique n'est pas ultérieurement réduit en oxyde de carbone, parce que l'excès d'oxygène présent réalise de nouvelles conditions, et que l'action de masse entre en jeu.

Grâce à Dellwik, nous sommes donc en possession d'une méthode permettant d'obtenir à très bon marché un combustible gazeux riche, dont le pouvoir calorifique est triple ou quadruple de celui du gaz Siemens. Dans ces conditions, ce gaz peut-être canalisé à une assez grande distance dans des conduites de faible diamètre. Sans doute, il ne possède pas le pouvoir calorifique

(1) Brevets anglais, n° 11632 de mai 1896 et 29863 de décembre 1896.

du gaz d'éclairage ordinaire ; mais son prix de revient est considérablement moindre. En outre, le gaz à l'eau brûle avec une flamme non fumeuse ; cette flamme est beaucoup plus petite, pour un égal débit, que celle du gaz de houille, et sa température est, par conséquent, beaucoup plus élevée. En fait, elle est bien supérieure à la température de fusion du platine.

Il y a tout lieu de croire que ce nouveau mode de production de l'énergie trouvera des applications nombreuses, et plus particulièrement dans les industries chimiques.

Je passerai mantenant en revue ces industries, en insistant d'une façon plus spéciale sur celles qui concernent les gros produits chimiques.

En ce qui concerne l'acide sulfurique, nous nous trouvons aujourd'hui en présence d'une véritable révolution, auprès de laquelle les inventions de Gay-Lussac et de Glover paraissent insignifiantes. Je veux parler de la suppression totale des chambres de plomb et de leur remplacement par les procédés basés sur l'action catalytique du platine, peut être aussi sur celle du peroxyde de fer et d'autres substances analogues. Cette action catalytique fut signalée pour la première fois par Philips en 1831 ; mais, depuis cette époque, elle a été étudiée tour à tour par Döbereiner, Magnus, Wöhler, Plattner, Clemens Winkler et Messel, qui tous ont cherché à l'appliquer à la production de l'anhydride sulfurique, ou tout au moins de l'acide fumant connu encore sous le nom d'acide de Nordhausen.

Il y a quelques années, le bruit courut que la Badische Anilin und Sodafabrik avait perfectionné ce procédé, et l'avait rendu à ce point économique qu'elle réussissait à produire, grâce à lui, l'acide sulfurique ordinaire à meilleure marché que par l'ancienne méthode. On apprit ensuite que la même Société démolissait ses chambres de plomb les unes après les autres et se lançait définitivement dans la fabrication de l'acide sulfurique par le nouveau procédé de contact. Enfin, en 1898, la Badische prit dans différents pays des brevets relatifs à cette fabrication, et ces brevets furent aussitôt reproduits dans la presse scientifique (1).

D'autres fabriques de produits chimiques se sont lancées dans des voies analogues, en cherchant à utiliser d'autres substances de contact, telles que les résidus de grillage des pyrites.

Nous connaissons maintenant les détails de l'invention de la Badische Fabrik. La caractéristique de ce procédé est qu'il exige que la chaleur même dégagée par la réaction soit absorbée aussitôt, d'une façon ou d'une autre, afin que l'union de l'oxygène et de l'acide sulfureux s'opère quantitativement, même en employant le gaz sulfureux dilué, tel qu'il sort des fours de grillage du type ordinaire.

Pour indiquer les progrès réalisés dans ce nouveau genre de fabrication, qu'il me soit permis de rappeler ce que j'écrivais, à la fin de 1897, dans la *Mineral Industry of the United States and other countries :*

« Il est probable qu'un rendement de 67 % peut être considéré comme très satisfaisant, et que les 33 % d'acide sulfureux non utilisés dans les appareils de contact peuvent être envoyés aux chambres de plomb en même temps qu'une partie du gaz sortant directement des fours ».

Or, il ne s'agit plus de 67 %, mais bien d'un rendement de 98 %.

Dans le procédé de la Badische Fabrik, la question de température est résolue en utilisant la chaleur dégagée par la réaction à chauffer le mélange gazeux qui doit passer sur la masse catalytique. A ce point de vue, le fonctionnement des appareils est automatique.

Les recherches de la Badische Fabrik ont permis de découvrir la véritable raison pour laquelle la substance de contact (amiante platinée) perd assez rapidement ses propriétés catalytiques. Cette perte des propriétés actives serait due aux impuretés que renferme le gaz brut sortant des fours de grillage, et dont l'action nuisible n'est pas encore déterminée d'une façon bien nette.

Quoiqu'il en soit, on prolonge de beaucoup la durée d'activité de la substance catalytique en faisant subir au gaz un lavage préalable, sur la nature duquel nous ne sommes pas fixés.

Il semblerait donc que les producteurs d'acide sulfurique par l'ancien système des chambres de plomb dussent se trouver sous peu dans une condition très désavantageuse. En réalité, il n'en est pas tout à fait ainsi. En ce qui concerne les acides de faible concentration, en particulier pour celui que l'on appelle l'*acide des chambres*, l'ancien procédé peut encore lutter contre le nouveau. Dans le brevet de la Badische Fabrik, je relève, en effet, la phrase suivante :

« Les acides au-dessous de 50°B. (c'est-à dire contenant environ 63 % H^2SO^4) peuvent être préparés, par notre procédé, au moins aussi économiquement que par l'ancien. Tous les acides plus concentrés peuvent être préparés à bien meilleur compte, et l'économie sur l'ancien système est d'autant plus grande qu'il s'agit d'acides plus concentrés ».

Par contre, si l'on cherche à obtenir un acide d'une très grande pureté, le procédé de la Badische Fabrik reste beaucoup plus avantageux, même s'il s'agit d'acides faibles. Tous les produits obtenus par la méthode catalytique sont, en effet, d'une pureté exceptionnelle ; ils sont, en particulier, totalement exempts d'arsenic. En outre, il faut mentionner que les frais d'établisse-

(1) *Moniteur scientifique*, septembre 1899, p. 649.

ment du procédé catalytique sont de beaucoup inférieurs à ceux qu'exige le système des chambres de plomb. A Ludwigshafen, en particulier, le prix d'une installation nouveau système n'est que les deux tiers de celui d'une installation de même puissance travaillant avec chambres de plomb.

Puisque, dans le cas des acides de faible concentration (titrant moins de 80 % H^2SO^4), le procédé des chambres peut encore lutter avec le procédé catalytique, les capitaux énormes engagés dans la fabrication de l'acide destiné aux usines de superphosphates, de sulfate de soude, etc., ne semblent pas appelés, pour le moment du moins, à devenir improductifs. Il n'en reste pas moins vrai que les fabricants travaillant par l'ancien procédé devront observer la plus grande prévoyance dans la conduite de leurs entreprises, et chercher par tous les moyens à perfectionner leur méthode de travail.

Parmi ces moyens, il en est un que je me bornerai à signaler, non pas tant pour le recommander lui-même, que pour indiquer dans quelle voie doivent être poursuivies les recherches. Je veux parler des avantages qui résulteraient de l'emploi de l'oxygène sous uue forme plus concentrée que l'air atmosphérique. L'idée émise par Messel d'employer l'oxygène électrolytique, et celle que j'ai moi-même émise d'employer l'oxygène comprimé de Brin sont évidemment venues trop tôt, même si l'on tient compte du prix auquel se vendait l'anhydride sulfurique à cette époque. Mais nous possédons maintenant le moyen de liquéfier l'air, c'est-à-dire de préparer un mélange très riche en oxygène, et le prix de revient de ce mélange n'est pas si élevé qu'on puisse considérer comme impossible son emploi dans la fabrication de l'acide sulfurique. L'air de Linde (*Linde Luft*), comme on l'appelle en Allemagne, est déjà un article de commerce. On l'emploie actuellement à la fabrication d'un explosif, et l'on songe à son emploi pour le soufflage des gazogènes. Aux Etats-Unis, même en faisant la part des exagérations qui nous viennent de ce côté de l'Atlantique, il faut reconnaître que l'utilisation de l'air liquide a déjà donné des résultats remarquables. Mais, ici encore, il ne faut pas perdre de vue que l'avantage restera toujours aux pays disposant de force motrice à bon marché, condition essentielle pour la production économique de l'air liquide.

Pour revenir à la question de l'acide sulfurique, il est indéniable que le nouveau procédé de contact possède d'incontestables avantages sur le procédé des chambres de plomb, toutes les fois qu'il s'agit d'obtenir un acide de concentration supérieure à celui du Glover ou un produit très pur. Ce qui semble bien le prouver, c'est que, l'une après l'autre, les fabriques allemandes de matières colorantes, qui utilisent surtout l'acide fumant, ont adopté le nouveau procédé ou se disposent à le faire. Malgré cela, l'existence industrielle des anciens fabricants d'acide sulfurique ainsi que des constructeurs d'appareils d'évaporation en platine ne me semble pas aussi compromise que quelques-uns veulent bien le dire. Si l'on songe à l'immobilisation de capitaux qu'exige le nouveau procédé et surtout aux licences de brevets qu'il faudra toujours payer d'une façon ou d'une autre, on ne peut s'empêcher de conclure que les anciennes entreprises où le prix initial de l'installation a été amorti au cours des années prospères, et en particulier celles dont les frais généraux sont minimes, pourront encore vivre bien des années. Les premières usines qui auront à transformer leur matériel sont celles qui traitent des acides résiduels exigeant une concentration coûteuse. Tel est le cas des manufactures d'explosifs. Mais je n'insiste pas davantage sur ce point.

Passons à la seconde des grandes industries qui nous intéressent plus particulièrement : celle du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique.

Il est triste de constater que le procédé Hargreaves a fait son apparition trop tard pour recueillir le fruit des remarquables recherches de son inventeur. Ce procédé, rendu pratique dix ou vingt ans plus tôt, se fût développé, je crois, cent fois plus qu'il ne l'est aujourd'hui. Mais, juste à l'heure où il s'établissait industriellement, le progrès de la fabrication du sulfate de soude était enrayé par le développement de la fabrication de la soude à l'ammoniaque, et, naturellement, peu de fabricants se trouvèrent disposés à faire le sacrifice de nouvelles installations, la plupart préférant utiliser leurs anciens appareils en leur apportant tous les perfertionnements qui pouvaient sauver de la ruine l'industrie de l'acide sulfurique et du sulfate de soude par les anciens procédés.

Ceux-ci semblent atteints beaucoup plus gravement aujourd'hui, d'une part par le procédé Solvay, et d'autre part par les procédés électrolytiques. Sur le continent, la lutte est déjà terminée depuis quelque temps. La quantité de sulfate de soude transformée en carbonate ou en soude caustique ne représente plus qu'une faible fraction du total des alcalis fabriqués en France et en Allemagne. La majeure partie du sulfate de soude que l'on obtient va aux verreries, et peut être vendu bon marché parce que les emplois de l'acide chlorhydrique sont assez développés dans ces deux pays. On s'est même demandé, à ce point de vue, s'il n'y aurait pas profit à transformer en acide chlorhydrique le chlore électrolytique que l'Allemagne produit déjà en quantité suffisante pour sa consommation, et que la France se prépare à produire en quantités plus grandes encore. Ces conditions nouvelles, qui se développent également aux Etats-Unis, en Suède,

en Espagne, et, d'une façon générale, dans tous les pays qui ont attaqué le problème de l'électrolyse à bon marché, vont rendre bien difficile l'existence du procédé Leblanc, qui, précisément, ne vivait à côté du procédé Solvay que par le chlore qu'il fournit.

A quelle date le procédé Leblanc aura-t-il cessé d'exister ? Il serait bien difficile de le dire. Il est certain que cette existence se prolongera encore, par le seul fait des capitaux considérables engagés autrefois dans ce genre de fabrication, et de ceux qu'on y engage aujourd'hui encore.

Je me souviens, à ce propos, d'une conversation que j'eus un jour avec Weldon au sujet de sa fameuse méthode de production du chlore. « Mon procédé, disait-il, et celui de Leblanc ont vécu. Tous les capitaux engagés, tous les efforts d'intelligence consacrés à l'élaboration de ces deux industries ne pourront faire reculer la marée montante qui doit les engloutir. Pour la fabrication de la soude, l'avenir est au procédé Solvay ; pour la fabrication du chlore, l'avenir est au procédé Weldon-Pechiney appliqué au chlorure de magnésium de Stassfurt ».

Nous savons maintenant que Weldon avait raison dans la première de ses hypothèses, et tort dans la seconde. A l'heure actuelle, c'est bien la méthode électrolytique de production du chlore qui menace le plus sérieusement le procédé Weldon, aussi bien d'ailleurs que le procédé Deacon.

Encore une fois, il serait puéril de prendre nos suppositions pour des réalités absolues. Mais, autant que nous puissions le voir par la marche générale des recherches entreprises de tous côtés, la prochaine génération tirera tout son chlore de l'électrolyse. La soude produite en même temps ne représentera qu'un dixième environ de la quantité nécessaire à la consommation du monde entier, et le reste proviendra d'autres sources. Parmi ces autres sources, la soude à l'ammoniaque tient actuellement la première place, et je ne vois pas de raisons pour qu'elle ne la conserve pas longtemps encore. Mais il faudra compter également avec les gisements de soude naturelle que l'on commence à exploiter en Egypte et dans l'ouest des Etats-Unis. Peut-être enfin trouvera-t-on un meilleur mode de traitement des nitrates de soude naturels, qui permettra d'obtenir à bon compte l'acide nitrique et l'alcali.

EXTRACTION DU CAOUTCHOUC

Par **M. Georges Deiss**.

Le caoutchouc est renfermé dans le suc laiteux de certaines plantes dont ont l'extrait actuellement par un procédé très grossier qui consiste à percer l'écorce de l'arbre et à recueillir le suc qui s'écoule de cette incision. Or, lorsqu'on a fait subir cette opération un certain nombre de fois au même arbre, celui-ci est épuisé et meurt. Mais cet arbre mort, dont — avec le procédé actuel — on ne peut plus retirer la moindre quantité de caoutchouc, renferme encore une très grande proportion de cette matière, qui jusqu'à présent restait complètement perdue pour l'industrie. Cette industrie subissait ainsi une perte énorme de matière première non utilisée.

Le procédé que je propose, procédé fort simple et par suite susceptible d'être mis en pratique même dans les pays les plus éloignés de tout centre industriel, permet de recueillir la totatité du caoutchouc renfermé dans les végétaux en question. Ce procédé sert non seulement à traiter les végétaux frais, dont il permet de retirer en une seule opération la totalité du caoutchouc, mais encore et surtout à traiter les immenses quantités de plantes mortes ou épuisées par une ou plusieurs saignées, qui jusqu'à présent restaient inutilisées et dont on pourra, par ce nouveau procédé, recueillir les énormes réserves de caoutchouc qu'elles renferment.

Après avoir, par un moyen mécanique convenable, brisé plus ou moins, pour accélerer l'opération, les écorces qui contiennent environ 5 $^0/_0$ de leur poids de caoutchouc, on traite ces écorces par un acide approprié — de préférence l'acide sulfurique à 50°B. environ — susceptible de décomposer la partie ligneuse ne la matière première sans en attaquer ou altérer le caoutchouc, Cette opération se fait dans un bac ou autre récipient approprié construit et disposé d'une manière quelconque en vue de rendre l'opération aussi facile que possible. Après que la matière première a séjourné dans l'acide pendant le temps nécessaire pour que la partie ligneuse soit suffisamment décomposée (environ 5 à 6 jours) il ne reste plus qu'à séparer cette partie ligneuse du caoutchouc pur qui y est mélangé. Le moyen employé de préférence à cet effet consiste à faire passer la matière, après avoir laissé égoutter l'acide, et après l'avoir lavée à l'eau, entre les cylindres d'un laminoir sur lesquels tombe un jet continu d'eau chaude qui dilue la partie ligneuse et en forme une boue qui est entrainée par l'eau. Le caoutchouc, au contraire, se réunit et s'agglomère sous la pression des cylindres, et après quelques passages successifs au laminoir on recueille la totalité du caoutchouc naturel aggloméré en plaques et absolument pur.

SUR L'ANALYSE DES HUILES

Par **M. A. Tixier.**

L'analyse des huiles constitue un des chapitres des plus complexes de la chimie analytique, surtout pour le chimiste qui ne s'est pas un peu spécialisé dans cette question.

Beaucoup de méthodes ont été proposées, et bien peu sont sorties indemnes des assauts de la critique. Sans rééditer cette critique qui a d'ailleurs été faite d'une façon très complète dans le *Moniteur scientifique* par M. P. Girard en 1889, nous allons développer une marche analytique générale, en signalant quelques autres essais qui n'exposent pas l'opérateur à trop de déconvenues.

L'analyse d'une huile quelconque comprend :

1° L'examen physique ;

2° L'examen chimique.

Le premier est de beaucoup le plus important, et à lui seul il suffit pour déterminer la pureté d'une huile et la nature d'un mélange ; les quelques réactions chimiques qui méritent du crédit ne viennent là que pour confirmer les conclusions de l'examen physique.

La vérification des caractères organoleptiques a son importance ; mais ce point n'acquiert sa valeur que par une longue expérience, et il n'est guère utilisable que pour les huiles comestibles ; la plupart des huiles de graissage ne flattant que médiocrement les sens du goût chez l'analyste.

Analyse physique

Les essais physiques auxquels on a soumis les huiles sont :

1° Prise de densité ;

2° Action sur la lumière polarisée ;

3° Indice de réfraction ;

4° Echauffement sulfurique.

A ces quatre déterminations, effectuées pour toutes les huiles, on a joint quelquefois la prise de solubilité dans l'alcool, et, pour les huiles minérales, le degré de fluidité ainsi que le point d'inflammabilité. D'ailleurs ces déterminations, que certains laboratoires accompagnent d'autres de même nature : point de congélation, essai aux machines spéciales, etc. etc., ont plutôt trait à une application particulière qu'à une analyse proprement dite.

Les quatre premiers essais, ci-dessus indiqués constituent certainement la charpente de l'analyse d'une huile. Nous allons dire quelques mots de chacun d'eux.

Densité. — Il y a peu de nouveau à dire sur cette question ; toutes les méthodes sont bonnes entre les mains de leurs habitués et on a indifféremment employé l'aréomètre, la balance hydrostatique, suivant la quantité d'huile dont on disposait. Parfois, lorsqu'on avait affaire à des huiles concrètes, comme les huiles pour cylindres, on avait recours au dispositif suivant :

Un fond de « tube à essai » découpé est fixé au bout d'un fil qui permet de l'accrocher au fléau de la balance ; on détermine le poids et le volume de la substance de cet appareil vide par la méthode classique (perte de poids par immersion), on y coule ensuite l'huile tiède, on laisse congeler, on redétermine poids et volume du système garni, et l'on obtient ainsi tous les éléments de calcul. Toutes les densités sont ramenées à 15° par la formule :

$$D_{15} = D_t + (t - 15)\ 0.00065$$

suffisante en pratique.

Pouvoir rotatoire. — La détermination du pouvoir rotatoire des huiles, qui fut faite en premier lieu simultanément par Peter et Bishop a plus d'importance qu'ont paru en vouloir accorder jusqu'à ce jour les expérimentateurs. Cette détermination, employée depuis longtemps au Laboratoire Municipal de Saint-Etienne, où elle a toujours donné de très bons résultats, est généralement délaissée — et pourtant, malgré la faiblesse des grandeurs mises en œuvre, elle est aussi fondamentale que la prise de densité ; cette importance sera d'ailleurs discutée plus loin.

On a déterminé le pouvoir rotatoire des huiles au moyen du « polarimètre Laurent » en employant des tubes de 20 centimètres comme l'a fait Peter, et en opérant sur l'huile filtrée. La déviation est généralement exprimée en degrés saccharimétriques ; d'aucuns préfèrent des divisions du cercle, (1° saccharimétrique = 13'). Parfois l'huile est fortement colorée et ne permet pas l'observation. Dans ce cas on dissout une quantité suffisante d'huile dans l'éther ; on décolore la solution éthérée par le noir animal ; puis, après avoir filtré et chassé l'éther par distillation, on laisse refroidir et l'on examine l'huile ainsi décolorée.

Il est plus avantageux d'employer une assez grande quantité d'éther, qui donne une solution très fluide, facilement décolorée et filtrant rapidement, qu'en user avec parcimonie. Dans ce cas, la liqueur est visqueuse, se décolore mal et filtre peu, ou pas du tout.

Pour les huiles minérales, l'observation n'est possible qu'à la condition de diluer l'huile dans deux, trois ou quatre fois son volume d'essence minérale ; on multiplie alors le chiffre trouvé par deux, trois ou quatre, etc. Si besoin est, on décolore la solution au noir, avant l'examen.

Quant aux huiles de résine qui ont un pouvoir rotatoire considérable, il est bon, si on veut l'exprimer en degrés saccharimétriques, de faire de véritables liqueurs titrées.

Un peu d'habitude permet très bien de distinguer une déviation de 0°,1 saccharimétrique.

Indice de réfraction. — On a employé, pour déterminer les indices de réfraction des huiles, un goniomètre de Babinet qui donnait les 30″ et le prisme de 60°.

Tout autre instrument convient ; notamment le réfractomètre de M. Féry, donnant les indices par simple lecture, et dont l' « agenda du chimiste » de 1894 donne une description détaillée. Cet appareil, dont l'auteur m'a très obligeamment montré le fonctionnement ultérieurement à la premièrerédaction de ce mémoire, me parait le plus recommandable pour ce genre de recherches, par sa commodité et la rapidité des expériences.

Comme on peut le voir dans le tableau reproduit à la fin, les chiffres obtenus avec le goniomètre concordent avec ceux de M. Féry, sauf pour quelques huiles animales ; de nombreux essais sur des huiles pures m'ont donné des chiffres inférieurs aux siens. J'ai aussi trouvé des variations de 0,0003 à 0,0004 par degré, mais la détermination précise de ces faibles coefficients est pénible avec l'appareil ordinaire dont le simple nettoyage du prisme modifie les températures du contenant et du contenu.

L'oléoréfractomètre de M. Ferdinand Jean que j'ai eu entre les mains est très commode, comme manipulation, mais il a le tort de donner des chiffres empiriques ; on peut, il est vrai, remédier à cet inconvénient par des tables qui, d'ailleurs, existent peut-être.

Ce sont les huiles animales qui ont les plus faibles indices de réfraction ; puis viennent, dans leur ordre, les huiles végétales, les huiles minérales et les huiles de résine.

On trouvera au tableau général les nombres obtenus, avec les températures d'observation. Dans la pratique, on pourra ramener les indices à 15°, en faisant la correction de 0,00037 par degré qu'a indiquée M. Féry, à ajouter si la température est supérieure à 15°, à retrancher si elle est au-dessous.

Echauffement sulfurique. — Cet essai, qui est peut être aussi chimique que physique, est très important, et la seule façon rationnelle de le faire est de suivre les indications de M. Maumené.

L'élévation de température que donne une huile avec l'acide sulfurique dépend de la nature et de la concentration de l'acide sulfurique.

De nombreuses déterminations nous ont montré qu'une minutie de précautions pour cet essai est parfaitement superflue, et qu'on obtient sensiblement les mêmes chiffres — quelles que soient la forme du vase et la façon d'agiter — en interprétant les résultats comme l'a indiqué M. Maumené. Il a montré que les échauffements que donnent les diverses huiles avec l'acide sulfurique dépendent de la concentration de cet acide, mais les rapports de ces échauffements entre eux restent constants. Donc, si on a soin de prendre l'élévation de température que donne une certaine huile avec un certain acide pour unité, on obtiendra des chiffres qui seront toujours comparables entre eux — quelle que soit la concentration de l acide.

M. Maumené a pris l'échauffement de l'huile d'olive pour unité ; d'autres ont choisi celui de l'eau, dans certaines conditions. Mais l'huile est préférable, puisqu'elle fournit une unité de même espèce que les grandeurs qu'on y rapporte.

L'opération est des plus simples : dans un verre à expérience on met 50 grammes d'huile, on y plonge un thermomètre dont on note la température ; puis, après avoir introduit 10 centimètres cubes d'acide sulfurique, on agite en observant l'ascension du thermomètre, en ayant soin de maintenir la boule au milieu de la masse. Le rapport $\frac{t}{t'}$ de l'échauffement t obtenu avec celui t', déterminé une fois pour toutes, que donne l'huile d'olive pur, avec l'acide mis en œuvre, donne l'échauffement de l'huile.

Dans le cas des huiles siccatives on dilue ces dernières de leur poids d'huile minérale, afin d'éviter le dégagement d'acide sulfureux qui absorbe une grande partie de la chaleur, et on multiplie par 2 les résultats obtenus afin de les rendre *à peu près* comparables à ceux que donnent les huiles ordinaires. A ce sujet, l'analyste devra se mettre en garde contre la tendance à faire des calculs complexes pour rechercher le chiffre exact que donnerait l'huile pure ; car l'expérience ne confirme pas du tout la théorie qui s'offre à l'esprit, et le travail est oiseux, le résultat obtenu étant empirique et n'acquérant de valeur que par la comparaison avec ce que donne l'huile pure dans les mêmes conditions.

On emploie généralement pour ces déterminations de l'acide à 66° bouilli qui donne avec l'huile d'olive un échauffement voisin de 40°C.

Les quatre déterminations ci-énoncées constituent la cheville ouvrière de tout le reste de l'analyse ; elles suffisent à elles seules à indiquer la pureté d'une huile, souvent la nature d'un mélange, et parfois même l'évaluation approximative de chaque constituant.

On ne manquera pas d'objecter que les constantes des huiles ne sont pas d'une invariabilité absolue ; car, en effet, on a parfois l'occasion d'observer des différences pour les huiles de diverses provenances; mais ces variations, toujours très faibles, n'affectent généralement qu'une détermination, et les autres écartent presque toujours l'hypothèse d'une falsification.

Il ne faut pas perdre de vue que les constantes d'une huile prises isolément peuvent être sujettes à suspicion, mais elles acquièrent une réelle valeur analytique lorsqu'elles sont rapprochées les unes des autres ; et il ne viendra jamais à l'idée d'un analyste, déjà un peu exercé, qu'une huile d'olive de densité de 0,915 et d'échauffement 1 soit falsifiée parce qu'elle aura + 0,5 de rotation au lieu de + 0,7, chiffre moyen et le plus fréquent — tandis qu'un échauffement de 1,2 lui fera tout de suite soupçonner une huile à échauffement supérieur mêlée à son olive.

Solubilité des huiles dans l'alcool. — La recherche de la solubilité des huiles dans l'alcool n'a pas l'importance des quatre essais dont il vient d'être question. Il est toutefois bon de laver certaines huiles dans l'alcool et d'examiner ce qu'il entraîne ; cela nous a permis, une fois, dans une huile à graisser, de découvrir de l'α-mononitronaphtaline à laquelle on ne songeait pas du tout, et dans la faible proportion de 1 $^0/_0$ environ.

Le traitement alcoolique mettra aussi en relief l'huile de ricin, que le pouvoir rotatoire aura d'ailleurs décelée depuis longtemps.

La question de la solubilité des huiles dans l'alcool a été très peu étudiée jusqu'à présent ; elle présente pourtant certaines particularités intéressantes.

La même liste, que rééditent avec conviction tous les traités et agendas, au sujet de la solubilité des huiles, n'a qu'une médiocre signification, car elle se rapporte au cas, un peu trop spécial, des huiles mises en œuvre par l'auteur des expériences, et il n'y a certainement pas deux huiles, de même nature et de provenances différentes, qui présentent d'emblée la même solubilité.

Une huile est constituée par un noyau gras, variant peu d'une huile à l'autre, formé d'un éther de la glycérine à acide de poids moléculaire élevé. A côté de ce noyau, probablement inodore et insipide, et généralement peu soluble dans l'alcool, se trouvent des acides libres, des principes extractifs, des matières colorantes, aromes, essences, souvent très solubles dans l'alcool, et qui donnent à l'huile ses caractères organoleptiques et *optiques* spéciaux.

Aussi trouve-t-on acides des extraits alcooliques d huiles, quelquefois cristallisés, colorés plus ou moins et possédant les caractères de l'huile, mais fortement exaltés.

Ainsi, une solution alcoolique d'un extrait d'huile d'olives pure était jaune verdâtre foncé, son odeur était celle de l'huile, mais plus vive, et la rotation était + 6° sacch., celle de l'huile étant + 0,7. L'extrait était en outre très altérable et brunissait rapidement par la chaleur.

Les propriétés physiques de l'huile ainsi lavée à l'alcool étaient très atténuées.

Les principes extractifs d'une huile varient avec la provenance, le mode d'extraction, l'âge. C'est ce qui explique les légères variations des constantes et les variations plus fortes dans les solubilités.

Mais, par contre, si la solubilité d'une huile naturelle est sujette à de grandes variations, celle de l'huile lavée à fond par l'alcool, c'est-à-dire celle du noyau gras à peu près pur, paraît rester fixe, quelle que soit la provenance, et se rapporter à un type d'éther glycérique toujours identique à lui-même pour une même huile.

Cela nous a amené à considérer deux solubilités :

La solubilité initiale.

La solubilité finale.

Nous avons considéré la solubilité finale pour les raisons suivantes :

Dans nos essais nous prenions 20 centimètres cubes d'huile et 50 centimètres cubes d'alcool à 90°. On agitait le tout dans un petit flacon de 100 centimètres cubes d'heure en heure durant la journée. Dans ces conditions chaque agitation provoquait une émulsion persistante qui maintenait intime le contact des deux liquides ; l'alcool se saturait à fond, le repos de la nuit amenait une séparation parfaite, l'alcool était décanté, filtré au besoin et 10 centimètres cubes étaient évaporés à 100° dans une capsule tarée ; le résidu était pesé. Sur l'huile ainsi traitée on reversait 50 centimètres cubes d'alcool neuf, on procédait à une nouvelle série d'opérations et on obtenait un deuxième chiffre de solubilité.

Or, les nombres obtenus successivement allaient en diminuant, et à un moment ils demeuraient stationnaires. On obtenait alors la solubilité du corps gras constitutif de l'huile.

On a ainsi obtenu les résultats suivants :

Huiles	Grammes d'huile dissous pour 100 centimètres cubes d'alcool à 90°		Huiles	Grammes d'huile dissous pour 100 centimètres cubes d'alcool à 90°	
	Solubilité initiale	Solubilité finale		Solubilité initiale	Solubilité finale
Arachides	1,24	0,22	Olive comestible . . .	0,24	0,11
Amandes douces . . .	1,47	0,38	» . . .	0,41	0,13
Cameline	2,53	0,30	Olive de graissage. . .	7,28	0,21
Chenevis	1,30	0,27	» . . .	7,08	0,22
Colza	0,37	0,08	Pied de bœuf.	0,52	0,16
Graisse d'âne.	0,35	0,15	Pied de mouton . . .	0,58	0,15
Lin	0,85	0,26	Pavot	1,13	0,44
Œillette (vieille) . . .	3,81	0,82	Saindoux.	2,51	0,32
Olive comestible . . .	0,81	0,14	Sésame	1,04	0,22
» . . .	0,71	0,14	Ricin	∞	∞
» . . .	0,54	0,13	Résine.	6,25	»
» . . .	0,45	0,13	Minérale	0,56	0,55

Voici le détail de quelques essais :

Amandes douces	solubilités successives	1,47	0,91	0,47	0,39	0,37	0,37	0,40
Arachides		1,24	0,70	0,34	0,26	0,22	0,22	0,22
		2,53	1,30	0,59	0,41	0,31	0,30	0,30
Colza		0,37	0,22	0,10	0,09	0,08	0,08	0,08
Lin		0,85	0,54	0,29	0,24	0,24	0,26	0,27

Au point de vue analytique il n'y a pas lieu de s'attarder beaucoup à ces essais qui éclairent, un peu, néanmoins, un point obscur de l'histoire des huiles ; car, parmi les six olives mentionnées dans le tableau ci-dessus, quatre étaient falsifiées, discrètement il est vrai.

Pourtant, l'étude approfondie des extraits alcooliques des huiles jettera probablement un jour nouveau sur la nature de ces corps, et cette voie est indiquée aux investigateurs.

Sans revenir sur les autres essais physiques signalés au début, et auxquels on soumet surtout les huiles de graissage, nous allons passer à l'analyse chimique.

Analyse chimique

L'analyse chimique des huiles consiste la plupart du temps dans des réactions colorées, rarement dignes de crédit et d'exécution pénible, et aussi, dans quelques déterminations nettes et parfois quantitatives d'éléments propres à quelques huiles.

Sans passer en revue toutes les séries d'essais de colorations qui ont été proposés, signalons seulement les quelques réactions qui sont souvent venues confirmer heureusement les conclusions de l'analyse physique.

Réaction du sésame. — Dans un tube a essai on agite environ 10 centimètres cubes d'huile, 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et une pincée de sucre. La présence du sésame est manifestée par une coloration rouge que prend l'acide ; certaines arachides donnent dans ce cas une légère teinte rose.

Behrens a indiqué pour le sésame une autre bonne réaction qui consiste à agiter 10 centimètres cubes d'huile et 10 centimètres cubes d'un mélange récent d'acide sulfurique et d'acide nitrique blanc à poids égaux ; une coloration vert foncé indique le sésame.

Réaction des huiles de crucifères (Moutarde, cameline, colza). — Dans une capsule on fait bouillir de l'huile, de la lessive de soude, une lame d'argent ; celle-ci noircit avec les huiles de crucifères qui renferment du soufre.

Il faut se défier un peu de cette réaction, que donnent aussi certaines huiles de graissage de basse qualité, extraites au sulfure de carbone qui y laisse probablement un résidu sulfuré.

Réaction de l'huile de coton. — Dans un ballon de 100 centimètres cubes on introduit 5 centimètres cubes d'huile, 25 centimètres cubes d'alcool à 90° et 5 centimètres cubes d'une solution alcoolique de nitrate d'argent à 1 °/₀. On chauffe au bain-marie ; en présence d'huile de coton, il se produit une pellicule noire d'argent réduit à la surface de l'huile. Cette réaction n'est, parait-il, pas spéciale à l'huile de coton ; mais celle-ci aura déjà été signalée dans l'analyse physique, et on ne fera que confirmer le soupçon, ainsi que par la réaction suivante.

Réaction Hirschonn. — Dans un tube à essai on met 10 centimètres cubes d'huile, deux ou trois gouttes d'émulsion chloroformique de chlorure d'or à 1 °/₀, on chauffe au bain-marie. Le coton réduit l'or qui produit une auréole pourpre au sein de l'huile.

Réaction Brullé. — L'huile d'olive comestible donne une teinte ambrée quand on en chauffe 10 centimètres cubes avec 1 gramme d'albumine pulvérisée et 5 centimètres cubes d'acide ni-

trique ; la présence d'huile de graines fait foncer la teinte en jaune plus ou moins orangé ; cette réaction paraît donner d'assez bons résultats.

Réactions des huiles animales. — Welmans a proposé la réaction suivante : dans 5 centimètres cubes de chloroforme on dissout 1 gramme d'huile ou de graisse, on y ajoute 2 grammes d'une solution d'acide phosphomolybdique aditionné de quelques gouttes d'acide nitrique et, on agite. Les graisses animales pures donnent un jaune franc qui disparaît par addition d'ammoniaque ; les graisses végétales réduisent l'acide phosphomolybdique, le mélange prend une coloration verte, virant au bleu par l'ammoniaque (*Voir Journal de Pharmacie et de Chimie, juin* 1893 *page* 657).

Cette réaction, excellente pour les huiles animales de bonne qualité, paraît être en défaut pour les huiles de basse qualité, d'odeur infecte et renfermant des produits de décomposition qui réduisent l'acide phosphomolybdique.

Les huiles minérales et les huiles de résine ont donné la même réaction que les huiles végétales.

Recherche de l huile d'arachide. (*Dosage*). — Cette huile, fréquemment employée à la falsification, est difficile à déceler par l'analyse physique, car elle présente des variations remarquables dans ses constantes, suivant sa provenance ; mais elle est heureusement facile à découvrir, et même à doser par la recherche et l'évaluation de l'acide arachidique qu'elle apporte avec elle dans le mélange.

La meilleure méthode pour cette recherche est celle de Renard, qui a fait ses preuves, et que voici, brièvement résumée :

Saponifier 10 grammes d'huile par la soude alcoolique, séparer les acides gras par HCl les dissoudre dans 50 centimètres cubes d'alcool à 90°, les précipiter par une solution alcoolique d'acétate de plomb (250 centimètres cubes de solution, saturée à froid, suffisent). Recueillir les sels de plomb sur un filtre, les épuiser à l'éther qui enlève l'oléate, décomposer le savon insoluble par l'acide chlorhydrique, faire cristalliser les acides séparés dans 50 centimètres cubes d'alcool à 90°.

L'acide arachidique seul cristallise, les autres restent dissous ; on sépare sur filtre taré, puis, après avoir lavé avec 10 centimètres cubes d'alcool à 90° et 50 centimètres cubes d'alcool à 70°, on sèche et on pèse.

L'acide arachidique fond à 70-71 ; son poids multiplié par 20 donne l'huile d'arachide correspondante.

Il est bon de faire subir au chiffre d'acide arachidique la correction due à la solubilité dans l'alcool à 90° employé, sachant que :

100 centimètres cubes d'alcool à 90° dissolvent 0,045 d'ac. arach. à + 20°C
100 » » 0,022 » + 15°C.

Huiles minérales et huiles de résine

Les diverses huiles minérales qu'emploie l'industrie peuvent se ramener à deux types principaux : les huiles pour transmissions et les huiles pour cylindres.

Ces deux noms indiquent assez l'usage auquel chaque type est destiné et les différences dans leurs propriétés.

Certaines de ces huiles ont une action assez forte sur la lumière polarisée, tandis que d'autres sont inactives, ou presque. Ce fait nous a même permis dans plusieurs cas de reconnaître les huiles minérales dans des mélanges.

Ayant pu examiner des échantillons types de quelques grandes maisons de Paris, j'ai constaté en outre que les huiles actives étaient de provenance russe, tandis que les huiles américaines n'avaient qu'une faible action.

Quelques huiles de houille examinées n'exerçaient aussi qu'une très faible action sur la lumière polarisée.

Recherche et dosage des huiles minérales dans les huiles et graisses saponifiables. — L'introduction d'une huile minérale dans une huile grasse diminue la densité et l'échauffement sulfurique, augmente l'indice de réfraction et parfois le pouvoir rotatoire.

On recherche très facilement l'huile minérale dans un mélange par le procédé suivant qui nous a été indiqué par M, Halphen.

On saponifie 10 grammes d'huile environ par la potasse alcoolique, on sépare les acides gras par un acide, on les lave à l'eau bouillante et on en dissout 1 centimètre cube dans 50 centimètres cubes d'alcool à 85°. La solution, limpide en cas d'absence d huile minérale, devient opaline lorsqu'il y en a, même en faible proportion, par suite de l'insolubilité de cette huile dans l'alcool à 85°.

Pour le dosage, certains auteurs indiquent de saponifier l'huile et de décanter le résidu non saponifié qui surnage la solution de savon. Ce procédé est complètement faux, par suite de la solubilité des huiles dans les savons, et, dans des essais faits sur des mélanges d'olive et d'huile

minérale, on obtenait des solutious savonneuses à peine légèrement lactescentes avec 20 % d'huile minérale.

D'autres méthodes consistent à épuiser les solutions savonneuses par l'éther, la benzine, l'éther de pétrole. Elles sont très pénibles à mettre en pratique, par suite de la décantation difficile des liquides épuisants avec les liqueurs alcalines.

La méthode la plus avantageuse est celle de MM. Allen et Thompson, qui consiste à saponifier 10 grammes d'huile par la potasse alcoolique, dissoudre le savon dans l'alcool méthylique, ajouter 5 grammes de bicarbonate de soude et 50 à 70 grammes de sable, déssécher et épuiser par l'éther de pétrole. On peut avantageusement remplacer le sable par du carbonate de soude sec et dessécher immédiatement après la saponification alcoolique, sans faire intervenir l'alcool méthylique ; on épuise ensuite la masse par l'éther de pétrole, à l'appareil Soxhlet. — L'éther évaporé laisse comme résidu l'huile minérale qu'on pèse.

Le résidu de l'épuisement peut-être repris pour isoler et examiner les acides gras de l huile saponifiable, lesquels possèdent le même pouvoir rotatoire que les huiles dont ils dérivent, comme l'a montré Peter et comme nous avons eu l'occasion de le vérifier.

Il faut tenir compte, dans un dosage rigoureux, que les huiles grasses laissent un résidu non saponifiable de 1 % en moyenne,

Lorsqu'il s'agit de rechercher de très petites quantités d'huiles grasses dans les huiles minérales, la méthode suivante est plus expéditive.

Dans un becher de 150 centimètres cubes on introduit 10 grammes d'huile, 2 grammes de potasse, 20 centimètres cubes d'alcool à 90°, on chauffe au bain-marie, on chasse ensuite la majeure partie de l'alcool par l'ébullition, on ajoute 50 centimètres cubes d'eau bouillante, on agite, on laisse refroidir, on filtre sur un filtre mouillé et on reçoit dans un entonnoir à robinet de 250 centimètres cubes, on acidule à l'acide chlorhydrique et on épuise à deux reprises par 10 centimètres cubes d éther qui, évaporé dans un vase taré, laisse les acides gras de l'huile saponifiable qui représentent environ les 95 % du poids de cette huile.

Recherche de l'huile de résine. — L'huile de résine, dans les huiles grasses et les huiles minérales, est *presque* toujours décelée par le pouvoir rotatoire. Je dis presque, car on a rencontré des huiles fortement positives et une non moins fortement négative ; un falsificateur sagace pourrait très bien confectionner une mixture inactive pour dépister l'analyste ; mais, pour les huiles saponifiables, l'indice de réfraction qui sera augmenté décèlera surement la fraude.

Parmi les diverses réactions chimiques qui ont été proposées pour la recherche de l'huile de résine, il en est une particulièrement recommandable et qui nous a donné des résultats remarquables quant à la sensibilité : c'est l'action de l'acide sulfurique de densité 1,63 (56° Bé). On obtient une réaction très nette sur des mélanges d'huile d'olive et d'huile minérale renfermant 1 % d'huile de résine.

On verra d'ailleurs par le petit tableau ci-après quel changement cette addition de 1 % d'huile de résine avait apporté dans les constantes des huiles mises en œuvre :

	Densité	Rotation du sachar.	Réfraction
Huile d'olive	917	+ 0,7	1,46990
Huile d'olive + 1 % résine	917	+ 5,5	1,47310
Huile minérale pour transmission	908,2	+ 18	1,52900
Huile minérale + 1 % résine	908,2	+ 22	1,53278
Huile de résine employée	980,5	+ 360	1,54253

La meilleure manière d'effectuer la réaction de l'acide sulfurique est la suivante :

On agite 20 centimètres cubes d'huile dans 20 centimètres cubes d'alcool à 90°, on décante l'alcool, on l'évapore dans une capsule de porcelaine plate ; sur le résidu on fait tomber quatre ou cinq gouttes d'acide sulfurique de D. 1,63 et on fait rouler les gouttes d'acide sur l'huile sans agiter, ni émulsionner. Lorsque l'huile essayée renferme de l'huile de résine, l'acide se colore en rose franc, tandis qu'il reste incolore avec l'huile minérale pure et brunit un peu avec l'huile végétale.

Cette réaction est déjà très sensible sur l'huile non traitée par l'alcool.

Autres méthodes chimiques. — Divers chimistes ont proposé des méthodes souvent intéressantes et excellentes dans leurs indications. Telles sont les déterminations d iode absorbé, d'indices de Koettstorfer, d'acétyle, brome-soude, etc., etc. Nous ne parlerons pas davantage de ces procédés. On n'a fait qu'effleurer expérimentalement quelques-uns ; l'essai physique décrit précédemment nous a toujours dispensé d'y recourir.

On trouvera des détails très complets sur ces méthodes dans l'ouvrage de M. Ferdinand Jean « Chimie analytique des corps gras » et dans la « Pratique des essais commerciaux » de M. Halphen.

Voici maintenant le résultat de quelques observations sur des huiles pures ou des mélanges.

Constantes de quelques huiles

Nom	Densité à 15°C	Rotation Degrés polarimét.	Réfraction n_D 15°C	Déviation à l'Oléoréfractomètre Amagat et F. Jean	Echauffement sulfurique Olive = 1 (1)	Observations
			Huiles végétales			
Arachides . . .	915	— 0,3	»		1,10	
	921,8	0	1,47205	+ 10,5	1,40	Huile douteuse
	928,8	+ 12	1,47382	+ 17,6	1,28	Falsifiée 30 °/0 de ricin
Cameline . . .	928	— 0,7	1,4806	+ 43	3,37 (m)	
Chenevis. . . .	930,5	— 0,7	1,48206	+ 46		Huile douteuse
Courge	923,6	0			1,46	
Colza	914,4	— 1,3	1,47562	+ 18	1,46	
	915	— 1,3	1,47422	+ 18	1,44	
	914,7	— 1,4	»		1,40	
	916	— 1,3	1,47548	+ 19	1,62	Falsifiée Ravison
	916	— 1,2	»		1,63	» »
	918,2	— 1	1,47570		1,74	» Cameline
	918,5	— 1	1,47600		1,71	» »
Coton	921	— 1,3			1,50	
Faine	918	— 1	1,47529	+ 21	2,23 (m)	
Lin crue	932,5	0	1,48195		3,11 (m)	
	932,5	0	1,48285	+ 52	3 (m)	Titre d'iode 155
	932	— 0,4	1,47467		2,94 (m)	Douteuse
	932	— 0,7	1,48200	+ 51	2,98 (m)	La rotation négative de l'huile de lin est souvent due à la cameline qui y est très fréquente dans les huiles provenant de cultures négligées.
	932	+ 0,3	1,48120		2,80 (m)	
	932	— 0,4	1,48260		2,88 (m)	
	932,5	— 0,4	1,48130	+ 50	3,07 (m)	
	932,5	— 0,5	»		8.26 (m)	Titre d'iode 158
	930	— 0,1	1,48100		2,88 (m)	Titre d'iode 135. Falsifiée Ravison
Navette	914,8	— 1,3	1,47419	+ 18	1,41	La rotation de l'huile de navette n'est pas + 10 comme l'indiquent tous les traités qui rééditent cette erreur.
	914,8	— 1,4	1,47529		1,39	
Maïs	921	— 1,3			1,50	
Noix	927,5	0				
	925	0	1,47832	+ 32	2,9 (m)	
Œillette	924,4	— 0,7				
	923,5	— 0,5				
	924,2	— 0,7				
	927,7	— 0,7				
	969	— 0,7	1,48310	+ 50	3,88 (m)	Huile très vieille fortement résinifiée
	924,8	+ 1,1	1,47645	+ 26	2,71 (m)	Falsifiée Sésame

(1) Les échauffements marqués d'un *m* sont pris sur l'huile diluée de son poids d'huile minérale.

CONSTANTES DE QUELQUES HUILES (Suite)

Nom	Densité à 15°C	Rotation Degrés polarimét.	Réfraction n_D15°C	Déviation à l'Oléoréfractomètre Amagat et F. Jean	Echauffement sulfurique Olive = 1 (1)	Observations
			Huiles végétales (Suite)			
Olive comestible	915,2	+ 0,6			1	
	915	+ 0,6			1	
	915	+ 0,7			1	
	915	+ 0,7			1	
	914,6	+ 0,7			1	
	915,4	+ 0,7	1,47000	+ 1,5	1	
	915	+ 0,7		+ 1,5	1	
	916	+ 0,7	1,47952	+ 3,5	1,02	Renferme un peu d'arachide
	916	0			1,24	Falsifiée Arachide
	917,5	+ 0,9			1,29	» Sésame
	919	+ 3,6			1.37	» »
	916	+ 0,7			1,12	» Arachide
	918	0			1,47	» Coton
Olive de graissage	915,4	+ 1,8	1,46976		1	
	916	+ 1,2	1,47231	+ 5	1	
	914	+ 1	1,47093		0,95	
Pavot	922,8	— 0,3	1,47644	+ 26	2,59	
	924,2	— 0,3	1,47664	+ 28	2,59	
Ricin	964,2	+ 41,4			1,57	
	964 9	+ 39,5	1,48035	+ 42,5	1,25	
	965,4	+ 48	1,48095	+ 40	1,20	
	962,5	+ 38,5	1,48084	+ 41	1.55	
Sésame	920	+ 5			»	
	920,5	+ 4,5			1,63	
	922.4	+ 5	1,47511	+ 22	1,70	
	921,5	+ 5,1	1,47561	+ 17,5	1,63	
			Huiles animales			
Baleine	920	— 0,7	1,47523	+ 23	2,38	
Graisse d'âne	918	— 0,3	1,47074	+ 3	1,26	
Graisse de cheval	919.4	— 0,4	1,46793		0,92	
Lard	916,8	— 0,6	1,47015	+ 1	1,02	
Pied de bœuf	916,6				1	
	918,2	— 0,3	1,46820	— 2	0,98	
	916	0	1,46940		0,90	
	916	— 0,3	1,46900	— 1	1	
	918	0	1,46934		1,03	
	926,3	+ 39	1,48193		1,26	Mélange d'huile végétale et Résine
	916,6	+ 1,2			1,18	Falsifiée, Sésame

(1) Les échauffements marqués d'un *m* sont pris sur l'huile diluée de son poids d'huile minérale.

Constantes de quelques huiles (Suite)

Nom	Densité à 15°C	Rotation Degrés polarimét.	Réfraction n_D15°C	Déviation à l'Oléoréfractomètre Amagat et F. Jean	Echauffement sulfurique Olive = 1 (1)	Observations
			Huiles animales (Suite)			
Pied de mouton	918,5 916,5 916 917,5 916,3 900,5	— 0,4 — 0,3 — 0,4 — 0,4 — 0,4 + 5,2	1,46900 1,46960 1,46750 1,46910 1,46928 1,47020	0 0 + 1 	1,02 1,03 1 1 1 0,91	 Falsifiée huile minérale
Poissons	933,9 934,5	0 0	1,47941 1,47588	+ 37 + 24	3,09 1,88	
			Huiles minérales			
Huiles pour transmission	908,7 907 906,6 908 907 908,5 907,5	+ 16 + 15,6 + 17,4 + 19 + 17,6 + 19 + 19,4	 1,50051 1,50128 1,50040 1,50030 1,49976 1,49944		0,09 0,10 0,12 0,07 0,07 0,10 0,09	Huiles d'origine russe probable
Huiles pour cylindres	913 913,5 913,8 914 914,2	+ 22,4 + 24,9 » + 26,5 + 24,8	1,50262 » 1,50148 1,50334 1,50350		0,09 0,09 0,09 0,11 0,09	
Huiles russes	908 905 904 904,5 898 910 912 914	+ 24 + 18,6 + 18 + 18,6 + 12,8 Invisible + 24 + 24	1,50099 1,49872 1,49806 1,49806 1,49469 1,49827 1,52890		0,13 0,12 0,16 0,16 0,13 0,16 0,13 0,16	
Huiles américaines	856 923 924 890 891 913 916,5	0 + 1,2 + 2,2 0 + 0,6 0 + 1,2	1,47874 1,51552 1,52063 1,49398 1,51228 1,51645		0,12 » 0,18 0,11 » » »	
Huiles de résine	985,4 989,8 968,6 980,5 988	— 307 + 260 + 444 + 360 + 428	1,53580 1,56159 1,53189 1,54364 1,54751		1,10 0,50 1,04 1 »	

(1) Les échauffements marqués d'un *m* sont pris sur l'huile diluée de son poids d'huile minérale.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Dosage de l'acide azotique en présence d'hydroxylamine et d'ammoniaque.

(*Chemische Industrie*, 1899, p. 254.)

L'auteur a eu dernièrement à effectuer le dosage de l'acide azotique dans deux mordants au chlorure d'étain. Cette opération offrait certaines difficultés en raison de la présence d'hydroxylamine et d'ammoniaque dans les mordants.

Jusqu'à présent, on ne connait aucune méthode qui permette de doser exactement l'acide azotique en présence d'hydroxylamine et d'ammoniaque. Il était donc nécessaire d'élaborer un procédé approprié et de le vérifier par une série d'expériences.

Je dirai avant tout quelques mots des raisons pour lesquelles les procédés usuels de dosage d'acide azotique ne sauraient être employés dans le cas qui nous occupe. Bon nombre de ces procédés reposent sur la transformation de l'acide azotique en oxyde azotique par l'action du chlorure ferreux et de l'acide chlorhydrique :

$$6FeCl^2 + 2AzO^3H + 6HCl = 3Fe^2Cl^6 + 2AzO + 4H^2O.$$

Le gaz dégagé est, soit mesuré directement, soit transformé de nouveau par l'action de l'oxygène, en acide azotique, et celui-ci est titré par un alcali normal (Schlösing. Reichhardt, etc.)

On peut encore doser l'acide azotique en déterminant par titrage la quantité de sel ferreux transformée par cet acide en sel ferrique (Pelouze, Mohr, Fresenius, Braun etc). On emploie une quantité exactement déterminée de chlorure ferreux (en partant, par exemple, d'un poids déterminé de fil de clavecin), et dans ce cas, on titre le sel ferreux en excès par le permanganate de potasse, ou bien on détermine directement la quantité de sel ferrique fermé.

Toutes les méthodes basées sur la décomposition de l'acide azotique par le chlorure ferreux ne peuvent être employées en présence d'hydroxylamine, étant donné que celle-ci réduit les sels ferriques en donnant lieu à un dégagement de protoxyde d'azote :

$$2\,Fe^2Cl^6 + 2\,AzH^2.OH = Az^2O + H^2O + 4\,HCl + 4\,FeCl^2.$$

Il est évident que, dans ces conditions, les résultats du dosage de l'acide azotique seront toujours au-dessous de la vérité.

Parmi les nombreuses méthodes qui reposent sur la transformation de l'acide azotique en ammoniaque, la méthode Ulsch est celle qui, à l'heure actuelle, est la plus répandue. Elle consiste à aciduler par l'acide sulfurique les azotates en solution et à les chauffer pendant un certain temps avec du fer réduit. L'acide azotique est ainsi transformé en ammoniaque que l'on sépare et dose comme à l'ordinaire; 1 molécule d'ammoniaque correspond à 1 molécule d'acide azotique.

I. — Cependant, la méthode Ulsch ne saurait, non plus, être employée pour doser l'acide azotique en présence d'hydroxylamine. Les expériences que j'ai instituées dans cette voie ont montré que, de même que l'acide azotique, l'hydroxylamine est réduite quantitativement à l'état d'ammoniaque dans les conditions adoptées par Ulsch.

I	0,2600 gr. AzH^3O, HCl	ont fourni	0,0634 gr. AzH^3 =	0,2592 gr. AzH^3O, HCl.
II	0,2216 gr. AzH^3O, HCl	ont fourni	0,0544 gr. AzH^3 =	0,2219 gr. AzH^3O, HCl.

D'après la méthode proposée récemment par Ackermann [1], l'acide azotique est réduit à l'état d'ammoniaque par l'hydrate ferreux en solution alcaline. Mais, dans ces conditions, l'hydroxylamine est aussi transformés quantitativement en ammoniaque.

Une solution de 0,2216 gr. AzH^3O,HCl, traitée par du sulfate ferreux en excès, a fourni après quinze minutes d'ébullition avec une lessive de potasse, 0,0546 gr. AzH^3 représentant 0,2216 gr. AzH^3O,HCl.

D'ailleurs, F. Haber [2] avait déjà signalé le fait que l'hydroxylamine transforme quantitativement l'hydrate ferreux en hydrate ferrique.

Ces points établis, une solution de 0,7131 gr. d'azotate de potasse a été mélangée avec une solution de 0,2600 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine, et le mélange a été analysé par la méthode Ulsch ; 107,9 cc. d'acide chlorhydrique décinormal ont été nécessaires pour neutraliser l'ammoniaque formée, ce qui correspondait à 0,1834 gr. d'ammoniaque ou 0,1511 gr. d'azote, 0,7131 gr. $KAzO^3$ renfermant 0,0988 gr. Az, et 0,2600 gr AzH^3O, HCl en contiennent 0,0524 Az. Il y avait donc dans le mélange 0,0988 gr. + 0,0524 = 0,1512 gr. Az, nombre qui concordait bien avec celui trouvé, 0,1511 gr. Az.

Il résulte de ces expériences que le procédé Ulsch permet de doser la totalité d'azote contenu dans les mordants à l'état d'acide azotique, d'hydroxylamine et d'ammoniaque. 10 grammes de chaque mordant ont fourni à l'analyse d'après la méthode Ulsch les résultats consignés dans le tableau suivant :

(1) *Chemiker-Zeitung*, 1898, n° 68.
(2) *Berichte*, 1896, R. 2444.

Numéros de l'expérience	Mordants	Densité	HCl décinormal employé pour neutraliser l'ammoniaque dégagée (centimètres cubes)	AzH^3 (grammes)	Az à l'état de AzO^3H, AzH^2, OH et AzH^3 %
1	I	1,4964 à 17°,5	85,9	0,1460	0,80
2	I		86,1	0,1464	0,81
3	II	1,5206 à 15°	88,65	0,1507	0,82
4	II		88,85	0,1510	0,82
5	II		88,85	0,1510	0,82

Tandis que la transformation de l'hydroxylamine en ammoniaque s'effectue quantitativement par l'hydrate ferreux en solution alcaline, je n'ai pas réussi à obtenir une réduction complète en employant d'autres agents désoxydants C'est ainsi que, par l'ébullition avec de l'hydrate manganeux en solution alcaline, 45 % seulement de l'hydroxylamine ont été transformés en ammoniaque ; par l'ébullition avec du chlorure stanneux en excès et en solution alcaline, j'ai obtenu, dans deux expériences, une réduction de 87,8 et 88,1 % ; enfin, l'arsénite de soude en solution alcaline a transformé 66,3 % de l'hydroxylamine en ammoniaque.

II. — Si l'on chauffe des sels d'hydroxylamine en solution avec du sulfate de cuivre en excès et que l'on porte ensuite à l'ébullition en présence d'un alcali, il ne se dégage pas trace d'ammoniaque.

Dans des mélanges d'hydroxylamine et d'ammoniaque, il est donc possible de doser l'ammoniaque par l'ébullition avec un alcali caustique, en présence de sulfate de cuivre en excès.

50 centimètres cubes d'une solution de chlorure d'ammonium contenant 0,3612 gr. AzH^4Cl ont été traités, dans une fiole conique de 800 centimètres cubes, par 0,2216 gr. AzH^3O,HCl et 5 grammes environ de sulfate de cuivre dissous dans 50 centimètres cubes d'eau. Après addition de 100 centimètres cubes de lessive de potasse (1,3) et de fer réduit (pour diminuer les soubresauts), on a chauffé pendant 20 minutes environ. La quantité d'ammoniaque recueillie s'élevait à 0,1147 gr., ce qui représentait 0,3609 gr. AzH^4Cl (employé 0,3612 gr. AzH^4Cl).

Dans une autre expérience, 500 centimètres cubes de la même solution de chlorure d'ammonium ont été additionnés de 0,2216 gr. AzH^3O, HCl dissous dans 10 centimètres cubes d'eau, et de 0,7131 gr. $KAzO^3$ dissous dans 50 centimètres cubes d'eau. Après traitement par le sulfate de cuivre et l'alcali caustique, on a recueilli à la distillation 0,1148 gr. AzH^3 représentant 0,3614 gr. AzH^4Cl (au lieu de 0,3612).

L'ammoniaque peut donc être dosée par cette méthode, aussi bien en présence d'hydroxylamine que d'azotates.

10 cc. de chacun des mordants examinés ont fourni ainsi les quantités suivantes d'ammoniaque.

Numéros	Mordants	HCl décinormal employé (centimètres cubes)	AzH^3 (grammes)	AzH^3 %
1	I	16,05	0,02728	0,18
2	I	15,95	0,02711	0,18
3	II	18,9	0,03213	0,21
4	II	18,8	0,03196	0,21

III. — Une série d'expériences a démontré que, par l'évaporation prolongée des solutions de sels d'hydroxylamine en présence d'alcalis en excès, la totalité de l'hydroxylamine pouvait être chassée sans qu'il y eût formation d'acide azotique, ni d'acide azoteux. Ce fait étant acquis, une solution contenant une quantité déterminée d'azotate a été additionnée d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine et chauffée pendant longtemps au bain-marie avec une lessive alcaline en excès. Dans le résidu, l'acide azotique a ensuite été dosé par la méthode Ulsch. L'acide employé a été retrouvé entièrement.

Dans 25 centimètres cubes d'une solution d'azotate de potasse, on a trouvé par la méthode Ulsch 0,8636 gr. $KAzO^3$. 25 centimètres cubes de la même solution ont été additionnés de 0,5669 gr. AzH^3O. HCl et évaporés au bain-marie avec de la potasse caustique en excès. Le résidu a été repris par l'eau, neutralisé par l'acide sulfureux (en employant l'orangé de méthyle comme indicateur) et réduit d'après la méthode Ulsch. Trouvé, 0,8635 gr. $KAzO^3$, c'est-à-dire exactement la quantité employée. Dans un autre essai, on a trouvé 0,8650 gr. $KAzO^3$.

20 centimètres cubes de chaque mordant ont été traités par une quantité de lessive (1,3) suffisante pour redissoudre l'hydrate d'étain formé ; la solution a été évaporée pendant longtemps au bain-marie pour chasser l'ammoniaque et l'hydroxylamine et, dans le résidu, l'acide azotique a été dosé comme il été écrit plus haut. Voici les résultats obtenus.

Numéros	Mordants	HCl décinormal employé (centimètres cubes)	Az^2O^5 (grammes)	Az^2O^5 %
1	I	39,1	0,2111	0,71
2		41,65	0,2249	0,75
3	II	51,3	0,2770	0,91
4	II	50,65	0,2733	0,90

Dans l'expérience 4, on a ajouté 0,2216 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine pour s'assurer que la présence de ce sel n'exerce pas d'influence sur le résultat du dosage de l'acide azotique. La concordance entre les expériences 3 et 4 montre en effet que cette influence est nulle.

IV. — Julius Donath et W. Meyeringh (1) ont démontré que la liqueur Fehling en excès transforme, à l'ébullition, la totalité de l'azote de l'hydroxylamine en protoxyde d'azote.

Il serait donc possible de doser l'acide azotique dans les mordants en introduisant une quantité déterminée de ceux-ci dans la liqueur de Fehling portée à l'ébullition et faisant bouillir pendant quelque temps; l'hydroxylamine et l'ammoniaque seraient ainsi entièrement éliminées. J'ai institué quelques expériences dans cette voie.

25 centimètros cubes de chaque mordant ont été traités par une lessive (1,3) en quantité suffisante pour redissoudre l'hydrate stannique fermé, et le liquide alcalin a été introduit en petites portions dans une capsule de porcelaine contenant de la liqueur Fehling bouillante. Celle-ci a été préparée pour chaque expériences en partant de 6 grammes environ de sulfate de cuivre pur et de 30 grammes de sel de Seignette.

Dans le mordant II, j'ai trouvé, de cette manière, 0,84 et 0,85 °/₀ Az^2O^5.

Il semble donc que le dosage de l'acide azotique par cette méthode, donne des résultats un peu au-dessous de la vérité, en comparaison du dosage direct décrit en III, où le même mordant a fournir 0,90 et 0,91 °/₀ A^2O^5.

Toutefois les différences ne portent que sur des centièmes de °/₀.

En ce qui concerne l'action de l'hydroxylamine sur le tartrate cupro-potassique alcalin. Il faut encore mentionner le fait que, si l'on modifie les conditions de l'expérience décrite plus haut, la totalité de l'azote de l'hydroxylamine n'est nullement transformée en protoxyde d'azote. C'est ainsi que lorsqu'on traite, par exemple, une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine par du sulfate de cuivre en excès et ensuite par la soude ou la potasse caustique, il se dégage bien du protoxyde d'azote; mais, dans la portion filtrée, il est facile de constater la présence de quantités notables de composés oxygénées de l'azote. Si l'on traite une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine par le bichlorure de mercure en excès et qu'on sursature le mélange d'alcali, on trouve également dans la portion filtrée de grandes quantités de composés oxygénés de l'azote. Quels sont les composés qui dérivent d'une partie de l'hydroxylamine ? Je ne saurais le dire pour le moment. En dehors de l'acide azotique il semble aussi se former de l'acide azoteux et de l'acide hypoazoteux, car les portions filtrées décolorent, après acidulation, le permanganate de potasse.

V. — D'après W. Meyeringh, les sels ferriques en excès décomposent entièrement l'hydroxylamine à la température de 80 à 90° avec formation de protoxyde d'azote :

$$2\,AzH^3O + 2\,Fe^2Cl^6 = Az^2O + 4\,FeCl^2 + 4\,H^2O + 4\,HCl.$$

Des expériences instituées dans cette voie ont montré que l'acide azotique pourrait être dosé en présence d'hydroxylamine en traitant la solution par du chlorure ferrique pur en excès (au moins dix fois le poids de chlorhydrate l'hydroxylamine), chauffant pendant un quart d'heure de 80 à 90° et procédant ensuite comme il a éte indiqué plus haut.

Si l'on ne dépasse pas la température de 80 à 90° et la durée de 15 à 20 minutes, il n'y a pas de danger de voir une partie de l'acide azotique réduite par le chlorure ferreux. Ce fait a été nettement établi par des expériences de contrôle.

0,9426 gr. $KAzO^3$ dissous dans 200 centimètres cubes d'eau ont été traités par une solution chlorhydrique de chlorure ferreux et le mélange a été chauffé pendant 20 minutes au bain-marie à 89°. Le dosage de l'acide azotique par le procédé Ulsch a accusé 0,9423 gr. $KAzO^3$.

Dans une autre expériences, 25 centimètres cubes d'une solution d'azotate de potasse (renfermant 0,8635 gr. $KAzO^3$) ont été traités par 0,5669 gr. AzH^3O, HCl et du chlorure ferreux en excès, et le mélange à été chauffé pendant 15 minutes à 85°. Le dosage de l'acide azotique par la méthode Ulsch à donné 0,8620 gr. $KAzO^3$.

Une autre expérience encore à donné 0,8625 gr. $KAzO^3$.

Dans des mélanges de sels d'hydroxylamine et d'ammoniaque, la teneur en ammoniaque peut être déterminée suivant le même principe.

6,807 gr. d'alun ammonio-ferrique $[Fe^2 (SO^4)^3, (AzH^4)^2 SO^4 + 24H^2O]$ et 0,914 gr. AzH^3O, HCl ont été dissous dans 200 centimètres cubes environ d'eau. Après addition d'une solution d'environ 13 grammes de chlorure ferreux cristallisé dans 500 centimètres cubes d'eau, le mélange a été chauffé pendant 20 minutes au bain-marie à 88°. Les 6,807 gr. d'alun ammonio-ferrique renfermaient 0,2400 gr. AzH^3 (3,52 °/₀). Trouvé, 0,2384 gr. AzH^3. soit 3,50 °/₀.

Lorsqu'une solution renferme des azotates, de l'hydroxylamine et des sels d'ammonium, on obtient, par la méthode Ulsch, la somme de l'acide azotique et de l'ammoniaque, après avoir détruit l'hydroxylamine par un sel ferrique.

Une solution renfermant 0,8636 gr. $KAzO^3$, 1,1334 gr. AzH^3O, HCl et 0,3612 gr. AzH^4Cl a été analysée comme il vient d'être dit. 150,7 c. c. d'acide chlorhydrique décinormal ont été employés pour neutraliser l'ammoniaque dégagée, soit 0,2110 gr. Az. 0,8636 gr. $KAzO^3$ renferment 0,1197 gr. Az; 0,3612 gr. AzH^4Cl en contiennent 0,0945 gr. ; total 0,2142 gr. Az ; trouvé, 0,2110 Az.

Pour contrôler l'exactitude de cette méthode, 25 centimètres cubes de mordant 2 ont été chauffés pendant 20 minutes à 88° avec 20 grammes de chlorure ferreux cristallisé dissous dans 200 centimètres cubes d'eau. 109,35 c. c. d'acido chlorhydrique décinormal ont été employés pour neutraliser l'ammoniaque dégagée, 25 centimètres cubes de mordant contenaient donc 0,1531 gr. Az (0,402 °/₀) sous forme d'acide azotique et d'ammoniaque.

---

(1) *Beritche*, 1877, p. 766.

Les analyses précédentes (tableau II et III) ont montré que 25 centimètres cubes de mordant 2 contenaient 0,1544 gr. Az (0,407 °/₀) sous forme de nitrates et d'ammoniaque. Cette concordance fournit une bonne preuve à l'appui de la sûreté de la méthode.

Si l'on a affaire à des mélanges d'azotates, de sels d'hydroxylamine et d'ammoniaque, on peut éliminer d'abord l'hydroxylamine au moyen d'un sel ferrique, déterminer ensuite l'ammoniaque par distillation avec une lessive alcaline et doser enfin l'acide azotique dans le résidu par la méthode Ulsch ou une autre méthode appropriée. Comme l'hydrate ferreux réduit l'acide azotique, il faut, bien entendu, réoxyder cet hydrate avant de distiller l'ammoniaque.

Voici quelques-unes des nombreuses expériences instituées dans cette voie :

25 centimètres cubes d'une solution renfermant 0,9426 gr. $KAzO^3$ ont été traités dans une capsule de porcelaine par 20 grammes de chlorure ferrique cristallisé dissous dans 50 centimètres cubes environ d'eau et par une lessive de potasse (1,3) en grand excès. Après trois heures d'évaporation au bain-marie, le résidu a accusé, par la méthode Ulsch, 0,9433 gr. $KAzO^3$. Il n'y a donc pas destruction de nitrate dans les conditions indiquées.

Dans deux autres expériences, 25 centimètres cubes d'une solution renfermant 1,0909 gr. d'azotate d'ammoniaque ont été additionnés de 0,8149 gr. AzH^3O, HCl (dissous dans 50 centimètres cubes d'eau) et 12 grammes de chlorure ferrique cristallisé (dissous dans 150 centimètres cubes d'eau), et l'hydroxylamine a été détruite par l'échauffement à 88°. Après refroidissement, le liquide a été traité par du bichromate de potasse en excès [1] pour oxyder le sel ferreux formé, et l'ammoniaque a été déterminée par distillation avec une lessive de potasse en excès. Trouvé :

	AzH^3 grammes	AzH^3 °/₀ de AzH^4AzO^3 employé
Expérience I	0,2306	21,14
Expérience II	0,2301	21,09
Théorie.	0,2318	21,30

L'addition même de grandes quantités de poudre de fer n'empêche pas les violents soubresauts du mélange, lorsque celui-ci renferme des quantités notables d'hydrate *ferrique*. Il convient donc d'entraîner l'ammoniaque par un courant de vapeur. Par contre si le précipité est composé d'hydrate ferreux (procédé Ulsch) on peut chauffer à l'ébullition le contenu du ballon sans craindre les soubresauts.

Les liquides débarrassés de l'ammoniaque ont été analysés d'après la méthode Ulsch.

	Az^2O^5 grammes	Az^2O^5 °/₀ de AzH^4AzO^3 employé
Expérience I	0,7339	67,30
Expérience II	0,7334	67,32
Théorie.	0,7358	67,45

Ces expériences montrent que le procédé qui vient d'être décrit donne de bons résultats.

Pour terminer, j'ai dosé par le même procédé l'acide azotique dans le mordant 2.

Dans 25 centimètres cubes de ce mordant, l'hydroxylamine a été détruite à chaud par une solution de 25 grammes de chlorure ferrique cristallisé. Après refroidissement, le chlorure ferreux formé a été réoxydé par du bichromate de potasse en excès. Le mélange a ensuite été évaporé pendant trois heures avec de la potasse caustique en excès, et dans le résidu, l'acide azotique a été dosé par la méthode Ulsch. Trouvé 0,3510 gr. Az^2O^5 = 0,92 °/₀. La concordance est bonne entre ce résultat et celui trouvé en III (0,90 à 0,91 °/₀).

VI. — En se basant sur les résultats consignés dans les tableaux I, II et III, on peut déterminer par différence la teneur en hydroxylamine des mordants.

D'après le tableau I, la teneur en azote total des deux mordants était celle-ci :

Mordant I. . . .	0,86 ; 0,81 °/₀	Moyenne.	0,805 °/₀
Mordant II. . . .	0,82 ; 0,82 °/₀	Moyenne.	0,82 °/₀

D'autre part, la teneur en ammoniaque était représentée (tableau II) par les nombres suivants :

Mordant I. . . .	0,18 °/₀	Correspondant à . . .	0,148 °/₀ Az
Mordant II. . . .	0,21 °/₀	Correspondant à . . .	0,173 °/₀ Az

Si l'on exprime en azote la teneur en acide azotique des mordants, teneur consignée dans le tableau III, ont trouve les nombres suivants.

	Az^2O^5 °/₀	Az °/₀		Az^2O^5 °/₀	Az °/₀
Mordant I.	0,71	0,184	Mordant II	0,91	0,236
Mordant I.	0,75	0,1911	Mordant II	0,90	0,233

(1) L'oxydation par l'eau oxygénée, le persulfate de potasse et le permanganate n'a pas donné de bons résultats.

L'azote de l'hydroxylamine est donc représenté par les nombres suivants :

Mordant I.	0,805 — 0,148 — 0,184 = 0,473 °/₀ Az
Mordant I.	0,805 — 0,148 — 0,194 = 0,463 » »
Mordant II	0,820 — 0,173 — 0,236 = 0,411 » »
Mordant II	0,820 — 0,173 — 0,233 = 0,414 » »

En exprimant l'azote ainsi trouvé en hydroxylamine, on a :

	Az °/₀	AzH^3O °/₀		Az °/₀	AzH^3O °/₀
Mordant I.	0,473	1,115	Mordant II	0,411	0,969
Mordant I.	0,463	1,091	Mordant II	0,414	0,976

Pour vérifier l'exactitude de cette méthode de détermination par différence, il conviendrait de doser directement l'hydroxylamine par l'un des procédés volumétriques décrits plus haut. Meyeringh indique trois procédés différents basés sur les principes suivants :

a) Lorsqu'on traite par le bicarbonate de magnésie ou de soude un sel d'hydroxylamine, l'hydroxylamine mise en liberté peut être transformée entièrement en protoxyde d'azote par l'action de l'iode :

$$2\,AzH^2OH + 2\,I^2 = Az^2O + H^2O + 4\,HI.$$

1 molécule d'hydroxylamine correspond à 2 atomes d'iode ; en d'autres termes, 1 centimètre cube d'une solution décinormale d'iode représente 0,00165 gr. AzH^3O.

Ce procédé ne fournit cependant de bons résultats que dans des conditions bien déterminées. Il faut que la concentration de la solution d'hydroxylamine soit aussi voisine que possible de 1 partie AzH^3O pour 300 parties d'eau ; il faut en outre éviter d'ajouter un excès de bicarbonate.

b) Le deuxième procédé Meyeringh a pour base l'action des sels ferriques sur l'hydroxylamine. Meyeringh fait chauffer à la température de 80 à 90° la solution d'hydroxylamine avec du sulfate ferrique en excès et dose, après refroidissement, le sulfate ferreux formé au moyen d'une solution titrée de permanganate de potasse. Suivant l'équation :

$$2\,AzH^3O + 2\,Fe(SO^4)^3 = Az^2O + H^2O + 2\,H^2SO^4 + 4\,FeSO^4.$$

2 molécules de sel ferreux formé représentent une molécule d'hydroxylamine.

D'après mes recherches personnelles, cette méthode donne de bons résultats pourvu qu'on emploie un excès considérable de sulfate ferrique (ou d'alun ferrique) en solution pas trop étendue.

c) Le troisième procédé Meyeringh consiste à doser l'hydroxylamine par titrage au moyen de la liqueur Fehling : d'après la réaction,

$$2\,AzH^3O + 4\,CuO = Az^2O + 2\,Cu^2O + 3\,H^2O.$$

Chaque molécule d'hydroxylamine réduit deux molécule CuO à l'état de Cu^2O.

d) Thun [1] a aussi proposé une méthode pour le dosage volumétrique de l'hydroxylamine, méthode basée sur l'oxydation de celle-ci en solution alcaline par le permanganate de potasse en excès et sur le titrage inverse de l'excès de permanganate au moyen d'une solution d'arsénite de soude.

Malheureusement, tous les procédés volumétriques qui viennent d'être énumérés ne sauraient être utilisés dans le cas qui nous occupe, attendu que les deux mordants renfermant une certaine quantité de chlorure ferreux.

Dans les procédés *a*, *c* et *d*, la présence de chlorure ferreux aurait pour résultat la destruction d'une portion de l'hydroxylamine par l'hydrate ferreux formé par suite de l'alcalinité du milieu. De plus, les sels ferreux précipitent de l'oxydule de cuivre de la liqueur Fehling.

Le procédé *b* accuserait une teneur en hydroxylamine au-dessus de la vérité, étant donné que le sel ferreux préexistant serait compris dans le titrage au moyen du permanganate de potasse. Le titrage préalable de sel ferreux préexistant est impossible en raison de la présence de l'hydroxylamine qui réduit aussi le permanganate de potasse en solution acide.

Quant à la méthode proposée dernièrement par Hoffman et Küspert [2] (oxydation de l'hydroxylamine par le métavanadate d'ammoniaque en solution sulfurique et titrage du sulfate de vanadyle au moyen de permanganate de potasse), je ne saurais encore me prononcer sur sa valeur, n'ayant pas fait d'expériences personnelles. L'oxydation de l'hydroxylamine aurait lieu d'après l'équation :

$$2\,AzH^3O + O = Az^2 + 3\,H^2O.$$

VII. — Lorsqu'on traite une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine par du sulfate ferreux en excès, et ensuite par la potasse caustique jusqu'à réaction fortement alcaline, la portion filtrée est exempte d'hydroxylamine, de même que de composés oxygénés de l'azote. Il en résulte que l'hydrate ferreux en excès décompose déjà à froid l'hydroxylamine, sans donner lieu à la formation de composés oxygénés d'azote. D'autre part, lorsqu'on traite une solution d'un azotate par le sulfate ferreux et la potasse caustique en excès, le réactif de Nessler accuse bien la présence d'ammoniaque dans la portion filtrée, mais la quantité d'ammoniaque est toutefois tellement petite que la détermination quantitative de celle-ci est impossible.

(1) *Monatshefte f. Chemie*, t. 17, p. 294.
(2) *B-richte*, 1898, p. 64.

Il n'était pas sans intérêt de rechercher si ces faits ne pourraient pas être utilisés pour doser l'hydroxylamine dans des mélanges d'azotates et d'hydroxylamine. On a opéré comme il suit :

Après addition de sulfate ferreux en excès, on a précipité à froid par une solution de potasse caustique et, au bout d'une demi-minute, l'hydrate ferreux a été oxydé à l'état d'hydrate ferrique. Après addition d'une petite quantité de poudre de fer, on a chauffé à l'ébullition pendant 20 minutes et recueilli l'ammoniaque formée. La réoxydation de l'hydrate ferreux était nécessaire pour éviter la réduction par celui-ci de l'acide azotique en ammoniaque.

Très peu d'expériences ont fourni des résultats satisfaisants. Dans la plupart des cas, la teneur en hydroxylamine trouvée dans l'analyse était au-dessous de la vérité. J'ai donc dû renoncer à doser directement l'hydroxylamine dans les mordants.

VIII. — Le tableau suivant donne les résultats réunis des analyses effectuées sur les deux mordants.

Mordants	Az^2O^5 °/₀	AzH^3O Par différence °/₀	AzH^3 °/₀
I.	0,71	1,11	0,18
I.	0,75	1,09	0,18
II.	0,91	0,97	0,21
II.	0,90	0,98	0,21
II.	0,86 (dosage d'après le procédé décrit en IV).		
II.	0,92 (dosage d'après le procédé décrit en V).		

Dosage de l'ammoniaque, de l'acide nitrique et de l'acide nitreux dans les eaux naturelles

Par **M. L. N. Winkler.**

(*Chemiker Zeitung*, 1899, n° 43, p. 454).

Le dosage de l'ammoniaque contenue dans les eaux naturelles est ordinairement effectué par voie colorimétrique à l'aide du réactif de Nessler. Le procédé suivi consiste à débarrasser l'eau à examiner des sels calciques et magnésiques et à additionner le liquide clair d'une certaine quantité de réactif de Nessler. En présence d'ammoniaque, le mélange acquiert une coloration jaunâtre. On ajoute alors à des quantités identiques d'eau distillée exempte d'ammoniaque des volumes connus d'une solution de chlorure ammonique, et on compare les teintes obtenues avec celle de l'eau naturelle. Lorsque l'on verse le réactif de Nessler dans l'eau distillée et que l'on ajoute alors, goutte à goutte, la solution de chlorure ammonique, cette dernière devient trouble et ne se prête plus à l'examen colorimétrique. Aussi, les liquides types doivent-ils être fraîchement préparés, pour chaque série d'essais, en mélangeant beaucoup d'eau avec de petites quantités de solution de chlorure ammonique. J'ai constaté qu'en ajoutant à l'eau, à côté du réactif de Nessler, une solution de sel de Seignette ou d'un autre tartrate, on peut y verser la solution de chlorure ammonique, sans qu'il y ait formation d'un précipité. L'emploi du sel de Seignette est d'autant plus favorable que l'élimination du calcium et du magnésium devient superflue ; or, c'est précisément ce facteur qui rend l'examen colorimétrique en question long et fastidieux. On peut donc effectuer un dosage assez exact de l'ammoniaque contenue dans les eaux naturelles en opérant de la manière suivante. Il faut avoir deux flacons munis de bouchons en verre et d'un peu plus de 100 centimètres cubes de capacité. Dans l'un de ces flacons on verse 100 centimètres cubes d'eau à examiner, dans l'autre on laisse entrer 100 centimètres cubes d'eau distillée exempte d'ammoniaque. On ajoute alors, dans chacun des deux flacons, 2 à 3 centimètres cubes d'une solution de sel de Seignette saturée à la température ordinaire et autant de réactif de Nessler. Dans le flacon contenant l'eau distillée on laisse couler, goutte à goutte, à l'aide d'une burette graduée, une solution de chlorure ammonique dont chaque centimètre cube renferme une quantité de chlorure équivalant à 0,1 mgr. d'ammoniaque. On agite fréquemment, et on arrête l'addition lorsque l'eau distillée a pris la même teinte que l'eau suspecte. Le volume du chlorure ammonique consommé permet de calculer la quantité d'ammoniaque contenue dans 1 litre d'eau examinée. On prépare la solutione de chlorure ammonique en dissolvant 0,315 gr. de sel dans 1 litre d'eau, et on se servira, avec avantage, d'une petite burette de Gay-Lussac de 10 centimètres cubes de capacité seulement et dont le diamètre intérieur est de 6 à 8 millimètres. Le procédé décrit, procédé ne nécessitant pas l'emploi d'un colorimètre, permet d'obtenir des résultats très exacts, et voici, à ce sujet, quelques données analytiques.

Ammoniaque ajoutée à 1 litre	Ammoniaque trouvée dans 1 litre	Ammoniaque ajoutée à 1 litre	Ammoniaque trouvée dans 1 litre
0,48 mgr.	0,46 mgr.	0,47 mgr.	0,49 mgr.
1,50 »	1,55 »	1,22 »	1,16 »
5,00 »	4,72	1,85 »	1,98 »

Lorsque l'eau à examiner est trouble, il faut la filtrer, en se servant d'un petit filtre et rejetant les premiers 100 ou 200 centimètres cubes.

La détermination quantitative de l'acide nitrique contenu dans les eaux naturelles est effectuée, le plus facilement, au moyen de la réaction à la brucine (1). Lorsqu'on mélange un volume d'une solution de nitrate très diluée (1 : 100000) avec deux volumes d'acide sulfurique concentré et qu'on dissout dans cette liqueur, refroidie une petite quantité de brucine, il se produit une belle coloration d'un rouge rosé. Par un repos prolongé, la teinte devient d'abord d'un jaune orangé, et finalement d'un jaune citron. Mais en ajoutant la brucine à la liqueur encore chaude, la coloration rouge produite ne se maintient qu'un instant et fait immédiatement place à une coloration jaune. L'intensité de la teinte est en raison directe de la quantité d'acide nitrique. Ces données permettent d'effectuer un dosage d'acide nitrique contenu dans les eaux naturelles en quelques minutes, et voici la marche à suivre. On fait usage de deux petits ballons de 50 centimètres cubes de capacité; dans l'un d'eux on ajoute 10 centimètres cubes d'eau à examiner, dans l'autre 10 centimètres cubes d'eau distillée. Chacun de ces deux flacons est additionné alors de 1 centimètre cube d'une solution de sulfate de brucine à 2 $^0/_0$ et ensuite de 20 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. L'eau nitratée se colore en jaune, tandis que l'eau distillée ne se colore point, à moins que l'acide sulfurique ne renferme des traces d'acide nitrique. On laisse couler alors, goutte à goutte, dans cette dernière solution, toute chaude encore, une solution de nitrate potassique, dont chaque centimètre cube représente 0,1 mgr. d'acide nitrique. Après addition de chaque goutte, on agite et on compare avec la première solution : lorsque l'égalité de teintes est obtenue, le dosage est terminé. Le nombre de centimètres cubes employés multiplié par 100 donne la quantité d'acide nitrique contenue dans 1 litre d'eau suspecte. Lorsque l'eau ne renferme que des traces d'acide nitrique et qu'il s'agit d'obtenir des résultats tout à fait rigoureux, il convient de prendre, pour l'essai, 50 centimètres cubes d'eau et 100 centimètres cubes d'acide sulfurique.

La solution de nitrate potassique nécessaire renferme 0,187 gr. de sel pur et sec par litre; dans ces conditions chaque centimètre cube équivaut à 0,1 mgr. d'acide nitrique anhydre (Az^2O^5). L'exactitude des résultats obtenus par ce procédé est assez grande, comme on peut le voir par les chiffres suivants.

Acide nitrique ajouté à 1 litre	Acide nitrique trouvé dans 1 litre — avec 10 cc. d'eau	Acide nitrique trouvé dans 1 litre — avec 30 cc. d'eau
7,0 mgr.	6,3 mgr.	
2,0 »	2,5 »	2,0 mgr.
13,0 »	11,8 »	13,0 »
0,5 »	0,9 »	0,7 »
21,0 »	21,7 »	
31,0 »	29,7 »	

Il y a lieu de se demander si les matières organiques contenues dans les eaux naturelles n'exercent pas une influence défavorable sur les résultats obtenus. Mes essais me permettent d'affirmer qu'il n'en est rien. C'est ainsi que j'ai déterminé, par le procédé décrit, l'acide nitrique dans une eau fortement *contaminée, et j'ai dissous alors, dans une autre prise d'essai, un petit cristal de permanganate potas*tique, j'ai acidifié par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et j'ai chauffé au bain-marie, pendant une demi-heure. Après avoir détruit l'excès de permanganate par une quantité suffisante d'acide oxalique, j'ai isolé l'acide nitrique et je n'ai constaté aucune différence avec les résultats obtenus en premier lieu. C'est une preuve suffisante que le dosage de l'acide nitrique peut se faire, même en présence d'une quantité assez grande de matières organiques. Lorsque l'eau renferme des sels ferreux, il faut les oxyder à l'état de sels ferriques, au moyen de permanganate. Comme l'acide nitreux agit, sur la brucine, de la même manière que l'acide nitrique, il faut l'oxyder, au préalable, à l'état d'acide nitrique par le permanganate et le défalquer de l'acide nitrique trouvé.

Pour identifier l'acide nitreux contenu dans les eaux naturelles, on dissout, dans l'eau suspecte, un petit cristal d'iodure potassique, on ajoute une petite quantité d'empois d'amidon et traite par quelques gouttes d'acide sulfurique. En présence d'acide nitreux, l'iode est mis en liberté et colore en bleu l'amidon. La réaction a lieu, comme je l'ai montré ailleurs, d'après l'équation :

$$HAzO^2 + HI = AzO + I + H^2O \quad \text{ou bien} \quad Az^2O^3 + 2HI = 2AzO + I^2 + H^2O,$$

1 molécule de Az^2O^3 met donc en liberté deux atomes d'iode ; en d'autres termes, en titrant l'iode mis en liberté par une solution d'hyposulfite sodique on peut calculer la quantité d'acide nitreux en présence. Mais lorsqu'on essaye de titrer l'iode, on ne peut point mener à bonne fin l'opération. Dès le commencement, on emploie une quantité d'hyposulfite plus forte que la quantité théorique, et la liqueur décolorée avec beaucoup de difficulté reprend immédiatement sa coloration première. Ce phénomène est dû à la présence du bioxyde d'azote qui, de même que dans la fabrication de l'acide sulfurique, joue ici le rôle d'absorbant de l'oxygène.

Le protoxyde d'azote se combine à l'oxygène dissous, pour former le bioxyde, qui met en liberté l'iode de l'acide iodhydrique et se réduit à l'état de protoxyde. Mais la question change d'aspect lorsque l'on expulse l'oxygène qui trouble la réaction. Quand on acidifie l'eau contenant l'acide nitrique et que l'on y ajoute un carbonate ou un bicarbonate, l'acide carburique formé chasse non seulement l'oxygène enfermé dans le récipient, mais aussi l'oxygène dissous. En dissolvant alors de l'iodure potassique, on peut parfaitement bien titrer l'iode mis en liberté, sans craindre l'intervention des facteurs défavorables dont il a été question plus haut. Le dosage de l'acide nitreux pourra donc être effectué de la manière

(1) Cf. G. Lunge et A. Lucoff. — *Zeitschr. angew. Chem.*, 1894, n° 12.

suivante. On prélève 100 centimètres cubes d'eau suspecte ; si celle-ci est trouble ou colorée en jaune par de l'hydroxyde ferrique, on la clarifie par sédimentation et par filtration.

La prise d'essai est introduite dans un ballon de 200 centimètres cubes à col assez long et étroit. On acidifie par 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 10 $^0/_0$ et on ajoute 2 à 3 centimètres cubes de solution d'amidon. Ce mélange est additionné de 5 grammes de bicarbonate potassique pur, cristallin ; on le projette par petites portions, 1 gramme environ à la fois, et, après chaque addition, on attend quelques minutes, de crainte que le liquide ne déborde. Lorsque la plus grande partie du sel (4/5 environ) a été employée, on jette, dans la solution, un petit cristal d'iodure potassique et ensuite le reste du bicarbonate, pour que le bioxyde d'azote, qui se forme par l'action de l'acide nitreux sur l'acide iodhydrique, soit chassé du ballon. L'iode mis en liberté est titré avec une solution très étendue d'hyposulfite sodique, soit, le plus avantageusement, avec une solution dont chaque centimètre cube équivaut à 0,1 mgr. de Az^2O^3, solution que l'on prépare en diluant 26,3 cc. d'une liqueur déci-normale à 1 litre. Après la titration, le liquide ne doit pas se colorer pendant dix minutes; le contraire indiquerait une expulsion incomplète de l'air, ou du bioxyde d'azote.

Les chiffres suivants montrent la grande exactitude avec laquelle ce procédé permet de doser même de petites quantités acides nitreux. 0,406 gr. de nitrite argentique ont été dissous dans l'eau chaude, et cette solution a été additionnée d'une quantité équivalente de chlorure sodique. La liqueur trouble a été portée, après refroidissement, à 1 litre, et abandonnée au repos : la portion claire surnageante constitue alors une solution de nitrite sodique renfermant 0,1 mgr. d'acide nitreux (Az^2O^3) par centimètre cube. Les résultats obtenus avec différents volumes de cette solution sont consignés ci-dessous.

Acide nitreux prélevé pour 1 litre	Acide nitreux trouvé dans 1 litre	Acide nitreux prélevé pour 1 litre	Acide nitreux trouvé dans 1 litre
1,00 mgr.	0,96 mgr.	1,00 mgr.	0,95 mgr.
3,00 »	3,00 »	3,00 »	3,00 »
5,00 »	4,95 »	5,00 »	5,11 »

Il m'a paru intéressant de faire quelques essais en vue de constater si ce procédé permet de doser également l'acide nitreux en présence d'acide nitrique et d'ammoniaque. Ces deux derniers corps ont été dosés par la méthode décrite plus haut, et voici les résultats obtenus.

Acide nitreux		Ammoniaque		Acide nitrique	
employé pour 1 litre	trouvé dans 1 litre	employée pour 1 litre	trouvée dans 1 litre	employé pour 1 litre	trouvé dans 1 litre
0,40 mgr.	0,34 mgr.	0,40 mgr.	0,42 mgr.	3,0 mgr.	2,9 mgr.
1,40 »	1,32 »	2,40 »	2,00 »	1,0 »	5,2 »
3,00 »	3,03 »	4,00 »	3,50 »	14,0 »	13,5 »

Je crois donc que ces résultats plaident éloquemment en faveur du procédé décrit, mais je répète encore une fois que l'expulsion complète de l'air est une condition essentielle à observer, condition que l'on réalise pleinement en suivant la marche indiquée. Je dois ajouter encore que les sels ferriques mettent également en liberté l'iode d'une solution d'acide iodhydrique, mais on peut les éliminer facilement en ajoutant à l'eau une solution d'hydroxyde sodique exempte de nitrite, et filtrant. Du reste, dans les eaux naturelles, le fer se trouve dissous à l'état de bicarbonate ferreux, et les sels ferreux n'ont aucune action sur les iodures.

Sur les modifications de la méthode Kjeldahl pour le dosage de l'azote

Par **M. A. Atterberg**.

(*Chemiker Zeitung*, volume XXII, page 505).

K. Wedemeyer (1) a montré que le dosage de l'azote par le procédé de Kjeldahl peut être fait en une heure de temps, et cette assertion m'a engagé à faire les essais suivants.

Tout d'abord, j'ai comparé les différentes modifications de la méthode de Kjeldahl, telles qu'elles sont décrites dans l'ouvrage de König (2), et j'ai essayé de constater surtout la durée qu'exigent les différents agents oxydants pour amener une oxydation complète, une décoloration de la liqueur. La substance à oxyder était représentée par une terre, renfermant 15 $^0/_0$ d'eau et laissant 7 $^0/_0$ de cendres. Voici les résultats obtenus

Méthode n° 1 avec addition de mercure exige. . . . . 45 minutes
» » 2 » » . . . . 45 »
» » 3 » » environ . . . . 55 »
» » 4 » » . . . . 55 »
» » 5 » » . . . . 55 »
» » 6 sans » » . . . . 95 »
» » 7 » » . . . . 95 »

(1) *Moniteur scientifique*, 1898, septembre, page 664.
(2) *Unters d. landw. Stoffe*, 2e édition, p. 133.

L'accélération de l'oxydation par addition de mercure m'a engagé alors à poursuivre mes recherches dans la même direction, et mes essais ont porté sur le même échantillon de terre. Je dois rappeler aussi que toutes mes expériences ont été faites dans des ballons de 250 centimètres cubes de capacité, sauf indication contraire.

Mélange de Gunning (20 c. c.) sans addition	95 minutes	mousse abondante.
Le même avec addition d'une goutte de mercure	55 » 48 » 42 »	au début, mousse abondante
Acide sulfurique concentré + Hg; addition de sulfate potassique, après dissolution complète de la terre. Rapport H^2SO^4 : K^2SO^4 comme dans le mélange de Gunning	32 minutes 27 » 26 » 25 »	pas de mousse.
Le même, mais sans additien de Hg	92 »	pas de mousse.

Les essais suivants ont été faits dans un ballon de 375 centimètres cubes de capacité.

Mélange de Gunning + Hg	30 minutes	mousse abondante
H^2SO^4 concentré, Hg, ensuite K^2SO^4	17 »	pas de mousse.
H^2SO^4 concentré + Hg	65 »	»

L'oxydation se fait donc le plus rapidement lorsqu'on additionne l'acide sulfurique, d'abord de mercure, et ensuite, après dissolution de la terre, de sulfate potassique; elle est également activée par l'emploi de ballons plus grands.

L'emploi de mercure exige, lors de la distillation de l'ammoniaque, une addition de sulfure potassique. Pour éviter cette addition, j'ai cherché à remplacer le mercure par d'autres métaux.

20 c. c. H^2SO^4 sans addition, 18 gr. K^2SO^4	90 minutes.	
» » + 0,3 gr. As^2O^3 » »	60 »	mousse abondante.
» » + 0,5 » Sb^2O^3 » »	70 »	
» » + 1,0 » Sn » »	60 »	
» » + 1,0 » Bi^2O^3 » »	70 »	
» » + 1,0 » MoO^3 » »	38 »	mousse disparaissant rapidement
» » + » » » » »	35 »	
» » + » » » » »	33 »	
» » + 3,0 » MoO^3 » »	30 »	

Il paraît donc que l'acide molybdique présente certains avantages sur le mercure; il rend superflu l'addition de sulfure potassique, et la durée de l'oxydation n'est que peu augmentée.

Mais, d'un autre côté, la liqueur molybdique mousse assez abondamment lors de l'addition du sulfate potassique; elle est, en outre, après l'oxydation, fortement bleuâtre, ce qui rend le terme de l'oxydation difficile à constater. Il faut ajouter aussi que l'acide molybdique du commerce est fréquemment souillé par des combinaisons azotées. Il en résulte que, bien que présentant certains avantages, l'acide molybdique n'est pas à même de remplacer le mercure.

La modification de Kelluer donne des résultats assez rapides; j'ai fait les essais suivants.

Mélange de Kelluer (20 c. c.) + Hg	45 minutes 55 » 41 »
» sans Hg, avec addition ultérieure de K^2SO^4	50 »
» » » » K^2SO^4	27 »

Les essais suivants ont été faits en vue de rechercher les meilleures proportions entre l'acide sulfurique et le sulfate potassique.

20 c. c. H^2SO^4 + Hg et 7,5 gr. K^2SO^4	41 minutes	pas de mousse.
» 10,0 »	30 »	»
» 12,5 »	32 »	»
» 15,0 »	30 »	»
» 17,5 »	29 »	»
» 20,0 »	26 »	mousse peu abondante.
» 30,0 »	45 »	mousse très abondante.
» 10,0 »	34 »	mousse très peu abondante.
» 7,5 »	40 »	mousse insignifiante.

Dans ces deux derniers essais, le sulfate potassique a été ajouté dès le début de l'opération. Ces chiffres montrent que la quantité de ce sel à ajouter oscille entre 10 et 18 grammes.

En résumé donc, la meilleure liqueur oxydante pour le procédé Kjeldahl pour le dosage de l'azote est constituée par un mélange de 20 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et de 15 à 20 grammes de sulfate potassique, avec addition d'un peu de mercure.

Il est le plus avantageux d'ajouter le sulfate potassique lorsque la dissolution est complète, mais, lorsqu'il s'agit de substances qui ne moussent pas, on peut l'ajouter dès le début de l'opération. La liqueur devient, dans ces conditions, incolore au bout de trente minutes déjà, mais il est prudent de la chauffer encore un quart d'heure.

Note du traducteur. — Dans un travail récent (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, vol. XXI, page 312), Maquenne et Roux ont montré que la précipitation du mercure par le sulfure sodique (ou potassique) entraîne certains inconvénients. Il y a formation de combinaisons sulfurées volatiles (entre

autres l'acide sulfhydrique) qui, passant en même temps que l'ammoniaque, gênent le titrage final. Un autre inconvénient résulte de la solubilité du sulfure mercurique dans les sulfures alcalins ; la précipitation reste incomplète, et, dans ces conditions, rien ne s'oppose à la reformation des composés ammoniés, semblables ou identiques à ceux que l'on se propose de détruire. Aussi, pour obvier à ces inconvénients, les auteurs recommandent de remplacer le sulfure par l'hypophosphite sodique qui précipite le métal à l'état libre et d'une façon absolument complète. La liqueur sulfurique étendue est versée, sans tarder, dans le ballon distillatoire, et, dans ce liquide encore chaud, on projette environ 1 gramme d'hypophosphite sodique, puis on agite.

Nouvelle méthode pour le dosage des phénols du commerce.

Par **M. S. B. Schryver**.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1899, p. 553).

Les méthodes employées jusqu'à présent pour le dosage des phénols peuvent être divisées en trois groupes, à savoir :

I. — Méthodes basées sur la précipitation de dérivés bromés ;

II. — Méthodes basées sur la précipitation de dérivés iodés ;

III. — Méthodes basées sur le titrage direct par les alcalis.

Parmi les méthodes du groupe I, la plus ancienne avait été proposée par Landolt (1), et consistait simplement à précipiter les phénols par le brome. Dans le cas de phénol ordinaire, le composé précipité a une composition qui répond à la formule $C^6H^2Br^4O$. Cette méthode a subi diverses modifications proposées par Koppeshaar (2), Weinreb et Bondi (3), Kossler et Penny (4) et Totz (5). La méthode adoptée par Koppeschaar est devenue classique. Elle consistait primitivement à ajouter au phénol en solution aqueuse une solution de brome dans la soude caustique, en présence d'acide chlorhydrique. Après repos, le brome en excès était dosé par l'addition d'iodure de potassium et titrage de l'iode mis en liberté par l'hyposulfite de soude. Les réactions qui ont lieu dans ce cas peuvent être représentées par les équations suivantes :

$$C^6H^5OH + Br^8 = C^6H^2Br^4O + 4\,HBr$$
$$C^6H^2Br^4O + 2\,KI = C^6H^2Br^3OK + KBr + I^2.$$

On voit donc que chaque molécule de phénol correspond à six atomes de brome, et non à huit, le tétra-bromophénol primitivement précipité étant partiellement décomposé par l'iodure de potassium.

La méthode de Koppeschaar a été modifiée dans différents détails. Ainsi, Giacosa (6) ajoute de l'eau de brome au phénol en solution aqueuse jusqu'à ce que ce liquide colore en bleu un papier imprégné d'iodure de potassium-amidon. Chandelon (7) ajoute le phénol en solution étendue à une solution d'hypobromite de potasse, jusqu'à ce que le liquide ne colore plus le papier amidoné.

En ce qui concerne les méthodes du groupe II, Messinger et Wortmann (8) ont montré qu'en ajoutant de l'iodure de potassium ioduré à un phénol en solution alcaline très concentrée et chauffée à 50 ou 60°, on obtient des composés iodés caractéristiques Le phénol ordinaire fournit un produit qui a pour formule $C^6H^3I^3O$. Le thymol et autres phénols donnent des produits analogues. En déterminant les quantités d'iode absorbées par différents phénols, Messinger et Wortmann sont arrivés à une méthode pour le dosage quantitatif de ceux-ci, méthode qui paraît avoir été beaucoup employée.

Le titrage direct des phénols par les alcalis caustiques a été proposé par Bader (9). Comme indicateur, il emploie la trinitrobenzine. Mais la plupart des phénols donnent, avec les alcalis, des solutions fortement colorées, et, pour cette raison, cette méthode est d'un usage très restreint. Il est donc inutile de la discuter.

Les méthodes généralement employées pour le dosage des phénols se rangent donc entièrement dans les deux premiers groupes. Elles ont été soumises à une étude critique par Kleiner (10), et,plus récemment, par Carl. E. Smitz, dans un rapport détaillé adressé à la commission de la *Pharmacopée des Etats-Unis* (11).La principale objection qu'on oppose à ces méthodes réside dans le fait que la présence de substances capables d'absorber du brome ou de l'iode, comme les hydrocarbures, par exemple, donne lieu à des erreurs considérables. Ces erreurs sont surtout marquées lorsqu'il s'agit de déterminer les proportions relatives de plusieurs phénols dans un mélange.

Méthode de l'auteur. — A. W. Titherley (12) a décrit une méthode pour préparer l'amidure de sodium $NaAzH^2$ à l'état pur et en quantités considérables, et noté quelques-unes de ses réactions. Entre autres, l'amidure de sodium agit sur les substances contenant un groupe oxhydryle, en remplaçant l'hydrogène par le sodium et donnant en même temps lieu à un dégagement d'ammoniaque. Son action sur l'eau, l'alcool et le phénol peut être représentée par les équations suivantes :

$$NaAzH^2 + H^2O = NaOH + AzH^3$$
$$NaAzH^2 + C^2H^5OH = NaOC^2H^5 + AzH^3$$
$$NaAzH^2 + C^6H^5OH = NaOC^6H^5 + AzH^3.$$

(1) *Berichte*, t. IV, p. 770. — (2) *Zeitsch. für anal. ch.*, t. XXV, p. 162. — (3) Wiener. — *Monatsheft. f. Chem.*, t. VI, p. 506. — (4) *Zeitsch. für physiol. chemie*, t. XVII, p. 133. — (5) *Zeitschrift für anal. chem.*, t. XXV, p. 162. — (6) *Zeitsch. f. physiol. Chemie*, t. VI, p. 45. — (7) *Bull. Soc. Chim.* t. XXXVIII, p. 78. — (8) *Berichte*, t. XXII, p. 2313. — (9) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, t. XXXI, p. 58. — (10) *Zeitschr., f. Analyt. Chem.*, t. XXIII, p. 13.— (11) *Amer. Journ. Pharm.*, août 1898.— (12) *Journ. of the Chemical Society*, 1894, p. 504.

Il est évident que, pour chaque atome d'hydrogène remplacé, il y a dégagement d'une molécule d'ammoniaque. La méthode que je propose consiste à traiter par l'amidure de sodium en excès le phénol dissous dans un liquide qui n'agit pas sur l'amidure, et à doser l'ammoniaque dégagée. On peut se servir avec avantage de la benzine pour dissoudre le phénol.

L'amidure de sodium (1 gramme environ), est réduit en une poudre fine, lavé à deux ou trois reprises par décantation par de petites quantités de benzine, introduit dans un ballon à large goulot de 200 centimètres cubes et relié à un réfrigérant ascendant. Le ballon est également muni d'un entonnoir à robinet dont le tube descend jusqu'au fond du vase. On ajoute 50 à 60 centimètres cubes de benzine exempte de thiophène et on chauffe le mélange au bain-marie tout en aspirant à travers l'appareil un courant d'air sec et exempt d'acide carbonique. On continue de chauffer pendant 10 minutes, de façon à éliminer les dernières traces d'ammoniaque qui adhèrent à l'amidure de sodium. On introduit ensuite 20 centimètres cubes d'acide sulfurique normal dans le vase destiné à recevoir l'ammoniaque, on laisse couler dans le ballon goutte à goutte, au moyen de l'entonnoir à robinet, le phénol dissous dans six fois environ son poids de benzine, on lave l'entonnoir avec une petite quantité de benzine, on chauffe au bain-marie et on entraîne l'ammoniaque par un courant d'air.

La benzine retient quelquefois fortement l'ammoniaque et il faut, d'ordinaire, faire fonctionner l'aspirateur pendant 1 heure et quart pour enlever complètement l'ammoniaque. La quantité de phénol à employer doit être suffisante pour que l'ammoniaque mise en liberté neutralise 10 à 17 centimètres cubes d'acide sulfurique normal. A la fin de l'opération, l'acide sulfurique en excès est titré au moyen d'une solution normale de carbonate de soude en employant l'orangé de méthyle comme indicateur.

Pour obtenir des résultats exacts, les précautions suivantes doivent être prises :

1° Le phénol et l'appareil doivent être parfaitement secs. Les méthodes de séchage seront décrites plus loin.

2° Il faut employer une quantité suffisante de benzine, étant donné que quelques-uns des sels sodiques sont peu solubles dans la benzine et obstruent l'appareil.

3° La benzine doit être exempte de thiophène. Dans le cas contraire, de petites quantités de composés sulfurés passent avec l'ammoniaque et rendent l'indicateur moins sensible.

4° L'air doit être aspiré à travers l'appareil pendant un espace de temps assez prolongé.

On peut employer du xylène et du toluène à la place de la benzine, mais, dans ce cas, il faut chauffer au bain de sable. Dans quelques-unes des expériences, le xylène et le toluène ont été employés comme dissolvants.

Applications spéciales de la méthode

Détermination des proportions relatives de différents phénols dans des mélanges. — Il est évident que la méthode ne se prête pas à la détermination de plus de deux phénols dans un mélange. Pour l'essayer, j'ai préparé des mélanges de phénol et de crésol purs dans des proportions déterminées et qui se rapprochaient de celles que l'on trouve dans le phénol du commerce.

Une série d'expériences a donné les résultats suivants :

	Quantité de crésol	Quantité de phénol	H^2SO^4 employé (cent. cubes)	H^2SO^4 exigé par la théorie (cent. cubes)	Indice d'oxhydryle
a	1,130	0,335	13,7	13,5	9,35
b	0,949	0,497	14,0	14,8	9,68
c	0,694	0,570	12,5	12,4	9,88
d	0,618	0,888	15,1	15,9	10,28

Par indice d'oxhydryle on entend le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique normal nécessaire pour neutraliser l'ammoniaque qui se dégage lorsque 1 gramme de substance (ou de mélange) est traité par de l'amidure de sodium en excès dans les conditions indiquées plus haut. L' « indice d'oxhydryle » du phénol pur est donc de $\frac{100}{9,4} = 10,63$, celui du crésol pur est de $\frac{100}{10,8} = 9,26$, c'est-à-dire que l'ammoniaque dégagée par 1 gramme de phénol exige 10,63 cc. d'acide sulfurique normal pour être neutralisée, celle dégagée par 1 gramme de crésol en exige 9,26 cc. Des mélanges de crésol et de phénol auront des indices situés entre ces deux nombres. Le tableau suivant donne les indices d'oxhydryle de différents mélanges de phénol et de crésol. Il est facile de voir qu'une erreur de 0,1 dans la détermination de ces indices donne lieu à une erreur de 10 % environ dans la détermination des proportions relatives de phénol et de crésol. Il en résulte que tout en donnant des résultats bien exacts dans le dosage de la totalité de phénols en présence, ma méthode ne fournit qu'une approximation grossière en ce qui concerne les proportions relatives de ces substances.

Phénol %	Crésol %	Indice d'oxhydryle	Phénol %	Crésol %	Indice d'oxhydryle
100		10,63	40	60	9,76
90	10	10,49	30	70	9,67
80	20	10,35	20	80	9,58
70	30	10,21	10	90	9,37
60	40	10,08		100	9,26
50	50	9,92			

Dans les mélanges soumis à l'analyse, les proportions respectives de phénol et de crésol étaient de 20 et 80 dans l'expérience *a*, de 35 et 68 dans l'expérience *b*, de 48 et 55 dans l'expérience *c* et de 80 et 20 dans l'expérience *d*. En consultant la table des indices d'oxhydryle, nous trouvons 10 et 90 pour *a*, 30 et 70 pour *b*, 45 et 55 pour *c*, et 70 et 30 pour *d*. Un phénol du commerce a donné à l'analyse le résultat suivant : 1,50 gr. de substance a fourni une quantité d'ammoniaque correspondant à 15,5 cc. d'acide sulfurique normal. Indice d'oxhydryle 10,33. Ces nombres correspondent à un mélange de 80 % de phénol et de 20 % de crésol.

Guaïacol extrait du goudron de bois. — Le guaïacol du goudron de bois est un liquide contenant un mélange de guaïacol $C^6H^4(OH)(OCH^3)$ et de crésol $C^6H^3(CH^3OH\ (OCH^3)$, deux homologues qui ne peuvent pas être complètement séparés par distillation fractionnée. Leurs points d'ébullition sont situés respectivement à 205,1 et à 221-222° centigrades. Pour essayer la nouvelle méthode d'analyse, un échantillon de guaïacol extrait du goudron de bois a été soumis à la distillation fractionnée, et les fractions obtenues ont été traitées par l'amidure de sodium comme il vient d'être décrit plus haut.

Point d'ébullition des fractions	%	Point d'ébullition des fractions	%
204 à 205°	17,7	209 à 210°	6,6
205 à 206	14,6	210 à 211	6,0
206 à 207	11,4	211 à 212	6 0
207 à 208	12,9	212 à 214	5,0
208 à 209	11,3	214 à 216	6,6

J'ai constaté que l'échantillon contenait de l'eau qui passait même avec les fractions à point d'ébullition élevé. Pour cette raison, j'ai analysé chaque fraction, d'abord telle quelle, ensuite après dessiccation pendant plusieurs jours sur du sulfate de soude fondu. Comme on le verra plus loin, cet agent de dessiccation n'enlève que très difficilement les dernières traces d'humidité. Néanmoins, les résultats accusent une gradation très nette dans la composition des fractions.

Fractions non desséchées

Points d'ébullition	Quantité de substance grammes	H^2SO^4 employé c.c.	Indice d'oxhydryle	Points d'ébullition	Quantité de substance grammes	H^2SO^4 employé c.c.	Indice d'oxhydryle
204 à 205	1,45	13,6	9,35	209 à 210	1,84	14,9	8,37
205 à 206	1,65	15,3	9,27	210 à 211	1,97	16,5	8,38
206 à 207	1,82	15,5	8,52	211 à 212	2,29	18,6	8,18
207 à 208	1,66	14,1	8,49	212 à 214	2,20	17,0	7,73
208 à 209	1,61	13,4	8,32				

Fractions desséchées

Points d'ébullition	Quantité de substance grammes	H^2SO^4 employé c.c.	Indice d'oxhydryle	Points d'ébullition	Quantité de substance grammes	H^2SO^4 employé c.c.	Indice d'oxhydryle
204 à 205	2,26	18,4	8,14	209 à 210	1,65	12,5	7,57
205 à 206	2,10	17,2	8,19	210 à 211	2,08	15,9	7,64
206 à 207	2,15	17,4	8,09	211 à 212	1,85	14	7,68
207 à 208	1,60	13	8,09	212 à 214	1,42	10,7	7,53
208 à 209	2,11	16,4	7,77	214 à 216	1,62	12	7,41

Indice d'oxydryle du crésol 7,25
Indice d'oxydryle de guaïacol 8,06

Par le tableau ci-dessus, on voit que les fractions allant jusqu'à 208° contiennent de très petites quantités de crésol. Les fractions 208 à 211° sont d'une composition à peu près constante et renferment environ 80 % de crésol. On notera également que la quantité d'eau décroît rapidement après les deux fractions 204 à 205 et 205 à 206.

Dosage du thymol dans l'essence de thym. — Pour pouvoir contrôler l'analyse, un mélange a été préparé artificiellement en faisant dissoudre du thymol dans l'essence de térébenthine.

Un mélange de 8,087 gr. contenant 2,183 gr. de thymol a fourni une quantité d'ammoniaque correspondant à 14,8 cc. H^2SO^4. Thymol employé, 26,9 % ; thymol trouvé, 27,4 %. Trois essences du commerce ont donné à l'analyse les nombres suivants :

Première qualité : 2,35 grammes d'essence non desséchée ont exigé . . . . 8,5 cc. H^2SO^4
2,19 » » desséchée » » . . . . 5,5 » »
Thymol trouvé . . . . 37,6 %
Eau . . . . 2,4 »

Deuxième qualité : 2,48 grammes d'essence non desséchée ont exigé . . . . 7,7 cc. H^2SO^4
2,35 » » desséchée » » . . . . 4,3 » »
Thymol trouvé . . . . 26,0 %
Eau . . . . 1,8 »

Troisième qualité : 2,31 grammes d'essence non desséchée ont exigé . . . . 7,6 cc. H^2SO^4
2,35 » » desséchée » » . . . . 3,1 » »
Thymol trouvé . . . . 19,8 %
Eau . . . . 2,3 »

Dosage de l'eugénol dans l'essence. — Pour contrôler l'analyse, un mélange a été préparé en faisant dissoudre de l'eugénol pur dans l'essence de térébenthine.

Un mélange de 11,58 gr. contenant 1,90 gr. d'eugénol a fourni une quantité d'ammoniaque correspondant à 11,6 cc. H^2SO^4. Eugénol employé : 16.4 %, eugénol trouvé : 16,4 %.

2,41 gr. d'un échantillon d'essence a exigé 11,6 cc. H^2SO^4 pour neutraliser l'ammoniaque dégagée. Eugénol trouvé, 1,87 gr. correspondant à 77,7 %.

Dosage de l'eau dans les phénols. — J'ai déjà mentionné plusieurs fois que ma méthode pouvait être employée pour le dosage de l'humidité dans les phénols. Une série d'expériences a été faite avec du phénol pur en vue de vérifier l'exactitude de la méthode et de déterminer la nature des agents de déshydratation appropriés. Le phénol a toujours été desséché en solution benzénique. Le phénol ordinaire contient de l'eau de cristallisation dont il est difficile de le débarrasser. J'ai trouvé que le sulfate de soude fondu n'enlevait que très lentement le dernier % d'humidité. Mais l'acétate de soude fondu enlève au phénol la dernière trace d'humidité. D'autre part, le sulfate de cuivre se combine en partie avec le phénol.

Expériences :

a) 1,176 gr. de phénol contenant 0,002 gr. d'humidité a exigé 14 centimètres cubes H^2SO^4 pour neutraliser l'ammoniaque dégagée ; 1,175 gr. de phénol sec devrait exiger 12,5 cc. H^2SO^4.

Proportion d'eau calculée d'après l'analyse, 0,02 gr.

b) 1,153 gr. de phénol contenant 0,041 gr. d'eau a été dissous dans la benzine et séché sur du sulfate de soude fondu. 13,6 cc. H^2SO^4 ont été nécessaires pour neutraliser l'ammoniaque. Le phénol seul ne devait exiger que 12,3 cc. Il contenait donc encore 0,023 gr. d'eau.

c) 1,154 gr. de phénol contenant 0,039 gr. d'eau a été abandonné en solution benzénique pendant trois jours sur du sulfate de soude fondu.

H^2SO^4 employé dans le titrage = 13,5 cc. ; 1,154 gr. de phénol pur exige 12,2 cc. ; eau = 0,023 gr.

Le carbonate de potasse forme une combinaison avec le phénol et ne saurait être employé, pour cette raison, comme agent de déshydratation.

d) 1,108 gr. de phénol contenant 0,055 gr. d'eau, a été abandonné pendant une nuit sur de l'acétate de soude fondu.

H^2SO^4 employé dans le titrage	11,6 centimètres cubes
Théerie	11,7 » »

L'acétate de soude est donc l'agent de déshydratation approprié.

e) 1,030 gr. de phénol contenant 0,055 gr. d'humidité ont été abandonnés sur du sulfate de cuivre anhydre H^2SO^4 employé, 7 centimètres cubes ; théorie, 10,9 cc.

Le sulfate de cuivre semble donc se combiner en partie au phénol.

La méthode que je viens de décrire est peut-être susceptible d'une application plus étendue que les autres méthodes, attendu que la présence d'hydrocarbures n'exerce aucune influence sur les résultats. C'est pourquoi ma méthode peut être employée avec avantage pour le dosage des phénols dans les huiles essentielles. L'amidure de sodium agit sur les cétones, les amines, etc. Mais ces substances peuvent facilement être éliminées au moyen de divers réactifs.

Séparation et dosage de l'arsenic et de l'antimoine.

Par MM. **O. C. Beck** et **H. Fischer**.

(*The School of Mines Quaterly*, XX, p. 372).

Le travail qui suit avait pour but de comparer entre elles les différentes méthodes de séparation et de dosage de l'arsenic et de l'antimoine, de fixer le temps qu'exige chacune d'elles et de rechercher quelle est la plus exacte.

L'échantillon sur lequel nous avons opéré était un mélange artificiel d'oxyde d'antimoine et de mispickel.

I. — Décomposition du minerai

I. *Décomposition par l'eau régale et l'acide tartrique* (1). — L'échantillon est traité par l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide tartrique. Le résidu est épuisé par le sulfhydrate d'ammoniaque jaune. La solution est diluée et l'arsenic et l'antimoine sont précipités par l'hydrogène sulfuré. Les sulfures sont redissous dans l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, et les métaux, arsenic et antimoine, sont séparés par l'une des méthodes que nous décrirons plus loin.

II. *Décomposition par la soude caustique* (H. Rose) (2). — On fond 5 grammes d'échantillon avec environ 40 grammes d'hydrate de soude et un peu de carbonate de soude et de nitrate de potasse dans une capsule de fer, jusqu'à désagrégation complète. Le produit fondu et refroidi est repris par l'eau bouillante, puis additionné de 1/3 de son volume d'alcool et abandonné au repos pendant 24 heures. La solution est alors filtrée, le résidu lavé, d'abord avec de l'alcool dilué de deux fois son volume d'eau, puis avec un mélange à volumes égaux et finalement avec un mélange de 3 volumes d'alcool pour 1 volume d'eau. A chacun de ces liquides de lavage on ajoute quelques gouttes d'une solution de carbonate de soude. Ce traitement a pour effet de transformer l'arsenic et l'antimoine en arséniate de soude et en métaantimoniate de soude insoluble.

---

(1) Cairn. — *Quantitative analysis*, p. 232.
(2) Fresenius. — 10e édition améric., p. 572.

III. *Décomposition au moyen du soufre et du carbonate de soude* (H. Rose) [1]. — On fond 5 grammes de minerai avec 3 parties de carbonate de potasse et 3 parties de soufre. La masse fondue est reprise par l'eau bouillante et filtrée pour séparer le résidu insoluble. On obtient ainsi, en solution, le sulfo-arséniate et le sulfo-antimoniate de potassium, dont on précipite les sulfures d'arsenic et d'antimoine en acidifiant par l'acide sulfurique.

IV. *Décomposition par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse* (Pattinson [2] et Fischer) [3]. — Suivant la teneur du minerai en arsenic, on dissout de 0,5 à 1 gramme de minerai dans 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique additionnés de 12 centimètres cubes d'eau, et l'on ajoute peu à peu un poids de chlorate de potasse représentant environ 5 fois le poids du minerai. On chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution complète et élimination du chlore gazeux. Il est encore préférable de garnir le fond du verre avec du chlorate de potasse, puis de placer le minerai par dessus, et enfin de recouvrir ce minerai d'une nouvelle couche de chlorate de potasse. La dissolution est alors beaucoup plus facile et plus rapide.

V. *Fusion avec le carbonate de soude et le nitrate de potasse* (Pearce) [4]. — On broie environ 0,35 gr. de minerai avec environ 10 fois son poids d'un mélange de 1 partie de carbonate de soude pour 2 parties de nitrate de potasse dans une capsule en fer. On recouvre le tout d'une couche du même fondant. On amène à fusion, et l'on prolonge cette fusion pendant 5 minutes. La masse fondue est refroidie et dissoute dans l'eau. On fait bouillir quelques minutes, on filtre le résidu et on le lave.

Cette méthode a été modifiée de la façon suivante :

Au lieu de fondre directement avec le mélange de carbonate et de nitrate, on attaque le minerai par l'acide nitrique fumant dans une capsule de porcelaine, et l'on évapore à sec. On répète cette opération à trois reprises. La masse est alors mélangée avec le carbonate de soude et le nitrate de potasse, et le tout est fondu comme il a été dit ci-dessus.

Enfin, nous avons essayé une autre modification de cette méthode. On fond du nitrate de potasse dans une capsule de fer, et, dans la masse fondue, on projette le mélange de minerai, de carbonate et de nitrate, préparé à l'avance.

II. — Séparation de l'arsenic et de l'antimoine

I. *Méthode de distillation* (Fischer). — La dissolution du minerai (voir § IV du chapitre précédent), ou la solution obtenue par attaque des sulfures au moyen d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse (§ III), est placée dans un ballon à distillation, relié à un condenseur de Liebig. Le tube du condenseur plonge dans une petite quantité d'eau placée dans un verre de Bohême. On ajoute au contenu du ballon 5 grammes de sulfate ferreux, on étend à 150 centimètres cubes, on ajoute 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et l'on distille jusqu'à ce que le ballon ne contienne plus que 35 centimètres cubes de liquide. Le ballon est alors refroidi, son contenu est de nouveau étendu à 150 centimètres cubes, additionné de 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et distillé de nouveau. On répète cette opération jusqu'à ce qu'une goutte de liquide de condensation ne donne plns de précipité jaune avec l'hydrogène sulfuré. Il faut, en général, six distillations. L'arsenic est précipité par l'hydrogène sulfuré dans le liquide de condensation, et l'antimoine est également précipité à l'état de sulfure dans le liquide résiduel du ballon.

II. *Méthode Pattinson.* — La solution (§ IV), est filtrée sur de l'amiante, et le résidu est lavé à fond avec une solution composée de 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 12 centimètres cubes d'eau. Dans le liquide de filtration, on réduit l'arsenic par le chlorure stanneux ajouté en petites quantités jusqu'à ce que la solution soit incolore ; finalement, on ajoute un petit excès de sel d'étain. On sature alors la solution d'hydrogène sulfuré, à froid. Dans ces conditions, il se précipite du trisulfure d'arsenic exempt de sulfure de plomb, de cadmium, d'étain, d'antimoine et de bismuth. En agitant la solution, le précipité se rassemble rapidement. On le filtre, on le lave avec une solution composée de 5 parties d'acide chlorhydrique concentré et de 2 parties d'eau saturée d'hydrogène sulfuré, et finalement à l'eau pure.

III. *Séparation à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.* — Le précipité de sulfure d'arsenic et d'antimoine (§ III), est dissous dans l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse ; on ajoute une petite quantité d'acide tartrique et de l'ammoniaque jusqu'à réaction presque alcaline. On verse alors un excès de mixture magnésienne, puis un tiers du volume d'alcool, et finalement on rend la liqueur alcaline par l'ammoniaque. On laisse reposer une nuit, on filtre l'arséniate ammoniaco-magnésien, on le lave à l'eau ammoniacale jusqu'à ce que le liquide de filtration ne donne plus de trouble opalescent par addition d'acide nitrique et de nitrate d'argent. Le liquide filtré est évaporé à un petit volume, acidifié par l'acide chlorhydrique, et l'on y précipite l'antimoine par l'hydrogène sulfuré.

III. — Dosage de l'arsenic

I. *Méthode Pearce.* — Au liquide filtré (§ V du 1er chapitre), on ajoute de l'acide nitrique jusqu'à réaction légèrement acide ; on fait bouillir pour chasser l'acide carbonique et les vapeurs nitreuses. On neutralise alors par l'oxyde de zinc. On en ajoute un léger excès et on abandonne le tout pendant une nuit pour neutraliser les dernières traces d'acide. On ajoute alors un excès de nitrate d'argent et l'on abandonne de nouveau pendant une nuit pour assurer la précipitation totale de l'arsenic. Le précipité est filtré, lavé, dissous dans l'acide nitrique dilué et chaud, et la solution est titrée au sulfocyanure

(1) Cairn. — *Loc. cit.*, p. 252.
(2) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, XVII, 211.
(3) *Berichte*, XIII, 1778.
(4) *Chem. News.*, XLVIII, 85.

d'ammonium en employant l'alun ferrique comme indicateur. Ce titrage est fait dans une fiole de 250 centimètres cubes munie d'un bouchon à l'émeri. En effet, on peut constater que le précipité renferme un peu d'arséniate d'argent, car, si la solution donne une coloration rouge permanente après une simple agitation, il suffit de boucher la fiole et d'agiter avec soin pour que cette coloration disparaisse. Il faut alors ajouter de nouveau 0,1 cc. pour la faire apparaître de nouveau.

II. *Dosage à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.* — Le sulfure d'arsenic, obtenu par la méthode de Fischer ou celle de Pattinson, est dissous dans l'acide nitrique fumant ; on chasse les vapeurs nitreuses, on étend d'eau, on neutralise presque par l'ammoniaque, on refroidit, on ajoute un tiers d'alcool à 95 %, puis la mixture magnésienne. Après avoir agité lentement, on ajoute encore quelques gouttes d'ammoniaque et l'on abandonne au repos pendant une nuit. Le précipité est jeté sur un creuset de Gooch, lavé à l'eau contenant de l'alcool et de l'ammoniaque, séché, chauffé lentement d'abord, puis fortement, enfin calciné au chalumeau et pesé après refroidissement.

III. *Dosage à l'état de trisulfure d'arsenic.* — Le précipité de sulfure d'arsenic est filtré sur un creuset de Gooch, lavé plusieurs fois avec de l'alcool à 95 %, une fois avec de l'alcool absolu, plusieurs fois au sulfure de carbone, de nouveau à l'alcool, finalement séché au bain d'air et pesé.

IV. *Titrage à l'iode.* — Le trisulfure d'arsenic filtré sur le creuset de Gooch est placé, avec le creuset lui-même, dans un verre de Bohême avec une petite quantité d'acide sulfurique concentré. Le verre est disposé dans un bain d'air et chauffé graduellement à 140°-150°. On le laisse découvert, de façon à éviter le dépôt de soufre sur les parois. A mesure que le sulfure se dissout, le liquide brunit. On chauffe jusqu'à ce qu'il s'éclaircisse et que l'acide sulfureux, qui gênerait le titrage ultérieur, soit chassé en totalité. La solution est alors retirée du bain d'air, neutralisée presque complètement avec du carbonate de soude ; on ajoute ensuite du bicarbonate de soude jusqu'à ce que la liqueur en contienne un léger excès, et finalement on titre avec une solution décinormale d'iode en employant l'amidon comme indicateur.

IV. — Dosage de l'antimoine

I. *Dosage à l'état de sulfure d'antimoine.* — Le sulfure d'antimoine obtenu d'après les méthodes décrites aux paragraphes 1 ou 3 du chapitre II, est filtré sur un creuset de Gooch taré. Le précipité est lavé avec de l'alcool à 95 %, puis au sulfure de carbone. On le pèse après dessiccation à 200° C.

II. *Dosage à l'état d'antimoniate d'oxyde d'antimoine.* — Le précipité de sulfure est filtré sur un creuset de Gooch, puis traité par l'acide nitrique fumant jusqu'à ce que tout le soufre soit entré en solution. La masse est alors calcinée pour chasser la totalité des acides nitrique et sulfurique.

Une seconde méthode de transformation du sulfure d'antimoine en oxyde consiste à filtrer le sulfure sur un petit filtre en papier et à le laver avec une solution à 5 % de nitrate d'ammoniaque contenant de l'hydrogène sulfuré. On sèche le précipité, on le sépare aussi complètement que possible du filtre et on le place dans un petit creuset de porcelaine taré. On étend le filtre sur un verre de montre, on le lave à fond au sulfure d'ammonium chaud, puis à l'eau chaude, on évapore la solution au bain-marie, on ajoute au résidu sec de l'acide nitrique fumant jusqu'à disparition du soufre, et l'on calcine.

III. *Méthode Weller. Titrage de l'iode mis en liberté.* — Le résidu obtenu en reprenant par l'eau le produit de la fusion (§ II du chapitre I), consiste en oxyde de fer et métaantimoniate acide de sodium. On le dissout dans l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse. On précipite l'antimoine par l'hydrogène sulfuré et l'on filtre le précipité. Celui-ci est redissous dans l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, on chasse par la chaleur le chlore et les composés oxygénés du chlore, on étend à 200-300 centimètres cubes, on ajoute 5 grammes d'iodure de potassium et l'on titre l'iode mis en liberté au moyen de l'hyposulfite de soude en employant l'amidon comme indicateur. L'hyposulfite employé est titré avec une solution de cuivre, et son titre est calculé en antimoine.

IV. *Méthode de Mohr. Titrage à l'iode.* — Le métaantimoniate acide de soude obtenu par fusion est dissous dans l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, l'antimoine est précipité par l'hydrogène sulfuré, et le précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse comme ci-dessus. Le perchlorure antimonique est réduit à l'état de chlorure antimonieux au moyen de l'acide sulfureux. On chasse l'excès d'acide sulfureux par l'ébullition, on ajoute 1 ou 2 grammes d'acide tartrique, on neutralise par le carbonate de soude, on ajoute 20 à 30 centimètres cubes d'eau d'une solution saturée de bicarbonate de soude, on étend à 200-300 centimètres cubes et l'on titre à l'iode décinormal en employant l'amidon comme indicateur.

Résultats obtenus

Nous résumons ci-dessous les résultats que nous avons obtenus en essayant chacune des méthodes précédemment décrites,

Dosage de l'arsenic

Méthode Pearce	15,83	15,94
Méthode Pearce (modification à l'acide nitrique)	16,03	16,17
Méthode Pearce (modification au nitrate de potasse)	16,18	16,37
Méthode Fischer	16,25	16,38
Méthode Pattinson (titrage à l'iode)	16,23	16,34
Méthode Pattinson (au pyroarséniate de potassium)	16,23	16,32
Méthode Pattinson (au trisulfure d'arsenic)	16,69	16,91

Dosage de l'antimoine

A l'état de trisulfure d'antimoine	18,74	18,91	
A l'état d'antimoniate d'oxyde d'antimoine	17,85	17,96	18,02
Méthode Weller	18,12	18,09	18,16
Méthode Mohr	18,31	18,19	18,26

On remarquera que la méthode ordinaire de Pearce, ainsi que sa modification à l'acide nitrique, donnent des résultats légèrement trop faibles. Ceci est probablement dû à une petite perte par volatilisation. La méthode au nitrate de potasse, bien qu'exacte, est trop longue.

La méthode de distillation imaginée par Fischer donne également de bons résultats, mais exige trop de temps.

La méthode de Pattinson est préférable aux deux autres, aussi bien au point de vue de l'exactitude que de la rapidité d'exécution, surtout si l'on titre à l'iode.

Lorsque l'arsenic est dosé à l'état de trisulfure, les résultats sont trop forts, probablement à cause de la difficulté que l'on éprouve à dissoudre tout le soufre qu'entraîne le précipité.

La pesée du sulfure d'antimoine donne, pour la même raison, des résultats un peu forts.

La pesée de l'antimoine à l'état d'oxyde donne, au contraire, des résultats un peu trop faibles, par suite des pertes inévitables dans le traitement du sulfure par l'acide nitrique fumant. Quant à la modification imaginée par Jannasch, elle est beaucoup trop compliquée.

Enfin les méthodes Weller et Mohr donnent des résultats très satisfaisants.

Dosage de la chaux et de la magnésie dans les cendres.

Par **M. J. K. Haywood.**

(*The Journal of the American Chemical Society,* 1899, p. 508).

Tout ceux qui ont à faire de nombreuses analyses de cendres ont dû remarquer la difficulté que l'on éprouve à déterminer la chaux et la magnésie, surtout si l'on a employé préalablement la méthode à l'acétate pour séparer le fer et l'alumine. Le principal inconvénient de cette méthode est le lavage du précipité d'acétates basiques et de phosphates. Non seulement ce précipité est volumineux, mais il traverse les meilleurs filtres presque au début du lavage.

Les recherches que j'ai entreprises avaient pour but de montrer que ce lavage peut être omis sans inconvénient, et sans affecter sensiblement l'exactitude de la méthode, pourvu que l'on observe certaines précautions que je vais décrire.

La précipitation de l'acide phosphorique, de l'alumine et de l'oxyde de fer a été faite dans une fiole de 500 centimètres cubes. La solution a été refroidie, complétée exactement à 500 centimètres cubes, et *bien agitée.* On a prélevé alors 250 centimètres cubes de liquide, que l'on a filtrés sur un filtre sec, en ayant soin de recouvrir l'entonnoir pour éviter l'évaporation (?). On a évaporé à un faible volume, puis ajouté un peu d'ammoniaque pour séparer les traces de fer qui auraient pu passer en solution, et le liquide a été filtré de nouveau.

Le manganèse est éliminé par le brome et l'ammoniaque, et dans la solution filtrée on dose la chaux et la magnésie par la méthode ordinaire.

On remarquera que, dans cette méthode, il n'est pas tenu compte du volume occupé par les phosphates et acétates basiques de fer et d'alumine. Mais c'est précisément pour prouver qu'on peut omettre cette correction que le travail suivant a été entrepris.

Trois échantillons ont été préparés, contenant : l'un 10 $^0/_0$ de chaux, 3,5 $^0/_0$ de magnésie et 86,5 $^0/_0$ de sable ; le second, 20 $^0/_0$ de chaux, 5 $^0/_0$ de magnésie et 75 $^0/_0$ de sable ; le troisième, 30 $^0/_0$ de chaux, 9 $^0/_0$ de magnésie et 61 $^0/_0$ de sable. Dix grammes de chaque poudre ont été dissous dans l'acide chlorhydrique ; les solutions ont été filtrées, amenées à 500 centimètres cubes, et l'on a prélevé sur chacune d'elles des volumes quelconques pour l'analyse.

L'analyse des trois échantillons ci-dessus a donné les résultats suivants :

	I	II	III
Chaux	9,81	19,74	29,78
. . . .	9,85	16,66	29,86
Moyenne	9,83	19,70	29,82
Magnésie	3,69	5,28	8,90
. . . .	3,71	5,26	8,90
Moyenne	3,70	5,27	8,90

Des portions déterminées de chacune des trois solutions précédentes ont été prélevées et additionnées de quantités d'acide phosphorique représentant :

5 $^0/_0$ du poids de la poudre n° 1.
10 $^0/_0$ » n° 2.
12 $^0/_0$ » n° 3.

On a ajouté une quantité de chlorure ferrique suffisante pour assurer la précipitation complète de l'acide phosphorique, et l'on a procédé à l'analyse d'après la méthode que j'ai décrite au début.

Les résultats ont été les suivants :

	I	II	III
Chaux	9,80	19,72	29,52
	9,76	19,80	29,54
Moyenne	9,78	19,76	29,53
Magnésie	3,75	5,21	8,95
	3,82	perdue	8,93
Moyenne	3,79	5,21	8,94

Les résultats sont donc pratiquement les mêmes que dans la première série d'analyses.

Avec la poudre n° 3 on a même poussé la dose d'acide phosphorique jusqu'à 20 % du poids de l'échantillon, et les résultats ont été alors :

Chaux	29,74	Magnésie	9,19
»	29,90	»	9,21
Moyenne	29,82	Moyenne	9,20

J'ai également opéré sur des échantillons naturels qui renfermaient 9,83 % d'acide phosphorique, et j'ai obtenu :

Chaux	11,94	Magnésie	5,83
»	11,94	»	5,75
»	11,97	»	5,77
Moyenne	11,95	Moyenne	5,78

Nous pouvons résumer tous ces résultats dans le tableau suivant :

	Chaux	Magnésie
N° I		
Avant d'ajouter l'acide phosphorique	9,83	3,70
Après avoir ajouté 5 % d'acide phosphorique	9,78	3,79
N° II		
Avant d'ajouter l'acide phosphorique	19,70	5,27
Après avoir ajouté 10 % d'acide phosphorique	19,76	5,21
N° III		
Avant d'ajouter l'acide phosphorique	29,82	8,90
Après avoir ajouté 12 % d'acide phosphorique	29,53	8,94
» » 20 » » »	29,82	9,20
Cendre naturelle		
En lavant le précipité d'acétates	11,62	5,74
Sans laver » »	11,95	5,78

Il est difficile d'évaluer la correction qu'il y aurait lieu de faire subir aux résultats dans le cas d'échantillons renfermant plus de 20 % d'acide phosphorique. Je me propose d'étudier ultérieurement cette question.

Dosage de l'alumine en présence du fer, du manganèse, de la chaux et de la magnésie.

Par **MM. W. H. Hess** et **E. D. Campbell.**

(*The Journal of the American Chemical Society*, 1899, p. 776).

La méthode la plus généralement employée pour doser l'alumine en présence de fer, de manganèse, de calcium et de magnésium, est une méthode indirecte, dans laquelle le fer, l'alumine et l'acide phosphorique sont obtenus à l'état de précipité mixte au moyen de l'ammoniaque. On obtient l'alumine en retranchant du résultat les poids d'acide phosphorique et d'oxyde de fer déterminés sur d'autres portions de l'échantillon.

Bien que le dosage de l'acide phosphorique et le titrage volumétrique du fer puissent être faits très exactement, la méthode comporte une cause d'erreur due à la calcination du précipité, le peroxyde de fer pouvant se transformer plus ou moins complètement en oxyde magnétique (Fe^3O^4), alors que, dans le calcul, tout le fer est compté comme sesquioyyde. Toute erreur provenant d'une mauvaise calcination, d'un lavage incomplet du précipité, ou d'une séparation imparfaite de certaines autres substances, telles que la chaux, le zinc, le nickel, etc., contribue à fausser le résultat du dosage de l'alumine.

Parmi les méthodes directes de dosage de l'alumine, la meilleure et la plus employée est celle de Wöhler, ou méthode à l'hyposulfite. Mais elle n'est plus applicable lorsqu'il s'agit de doser des traces d'alumine en présence de quantités notables de fer. Ni la méthode au cyanure de potassium, ni celle de Beilstein et Luther (méthode au nitrate basique), n'ont trouvé d'applications suivies. Ces méthodes, comme beaucoup d'autres, exigent l'emploi d'appareils coûteux et leur application nécessite beaucoup de soin et d'attention.

Et cependant, une méthode simple, rapide, de dosage de l'alumine en présence des autres éléments qui l'accompagnent presque toujours, serait d'une grande utilité à tous les chimistes qui pratiquent l'analyse des produits sidérurgiques, des matières réfractaires, et, en général, de tous les corps minéraux.

J'ai donc cherché un agent susceptible de précipiter quantitativement l'alumine sans précipiter l'oxyde de fer, et j'ai essayé avec succès la phénylhydrazine. Comme base, cette substance est plus faible que l'ammoniaque. Elle précipite l'aluminium quantitativement à l'état d'hydrate, sans qu'une trace de précipité se redissolve dans un excès du précipitant. De plus, la phénylhydrazine est un agent de réduction. Elle réduit, en particulier, le peroxyde de fer à l'état de protoxyde, et joue ainsi un double rôle fort utile dans la séparation du fer et de l'alumine.

Méthode d'analyse. — L'échantillon est traité, suivant sa nature, par les réactifs ordinaires de l'analyse, mais de façon que l'aluminium soit obtenu, directement ou indirectement, sous forme de chlorure.

A un volume convenable de la solution (200 à 300 centimètres cubes), que l'on chauffe au voisinage du point d'ébullition, on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque tant que le précipité formé se redissout facilement dans l'acide en excès. A la solution ainsi neutralisée et chaude, on ajoute goutte à goutte, et en agitant constamment, une solution saturée de bisulfite d'ammoniaque, jusqu'à ce que le liquide devienne incolore, ce qui indique la réduction complète du fer. Au liquide, toujours chaud et sentant fortement l'acide sulfureux, on ajoute 1 ou 2 centimètres cubes de phénylhydrazine. Si cette quantité de réactif détermine la formation d'un précipité permanent, on ajoute encore quelques gouttes de phénylhydrazine pour achever la précipitation de l'alumine. Si, au contraire, 2 à 3 centimètres cubes de phénylhydrazine ne produisent pas de précipité permanent, il vaut mieux, après avoir versé cette quantité de réactif, ajouter avec soin de l'ammoniaque diluée, goutte à goutte, jusqu'à précipité permanent à peine perceptible, puis compléter la précipitation au moyen de quelques gouttes de phénylhydrazine.

Le précipité, qui est formé d'hydrate et de phosphate d'alumine, est jeté sur un filtre ordinaire et lavé à l'eau tiède additionnée d'une petite quantité de bisulfite de phénylhydrazine. Cette liqueur de lavage est préparée comme suit :

On place dans un verre quelques centimètres cubes de phénylhydrazine, et l'on ajoute graduellement une solution saturée d'acide sulfureux, jusqu'à ce que le précipité de sulfite de phénylhydrazine, qui se sépare dès le début sous forme de cristaux, se soit redissous en une liqueur jaune. Si, au bout de quelques minutes, on perçoit l'odeur d'acide sulfureux, on ajoute quelques gouttes de phénylhydrazine pour neutraliser cet acide. La solution ainsi préparée se conserve indéfiniment si l'on a soin de l'enfermer dans un flacon bouché. Pour le lavage du précipité, on prend 5 à 10 centimètres cubes de ce réactif pour 100 centimètres cubes d'eau.

Le lavage est continué jusqu'à ce que la liqueur de filtration ne précipite plus par le sulfhydrate d'ammoniaque. Au liquide filtré on ajoute une goutte ou deux de phénylhydrazine et l'on agite, pour s'assurer que la précipitation est bien complète.

Si la solution primitive, dans laquelle on a précipité l'alumine, contient d'autres chlorures que ceux de fer et d'aluminium, il faut continuer le lavage du précipité d'alumine jusqu'à ce que le liquide de filtration ne donne plus la réaction du chlore.

Finalement le précipité est séché, calciné dans un creuset de platine et pesé. La pesée doit être faite rapidement et en creuset fermé, car l'alumine et son phosphate sont hygroscopiques. Il est toujours préférable de faire une seconde calcination et une seconde pesée.

Quant à la solution de bisulfite d'ammoniaque employée dans la première partie de l'opération, on la prépare en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans de l'ammoniaque étendue de son volume d'eau et refroidie, jusqu'à ce que le liquide devienne jaune. Ce réactif, comme nous l'avons dit, sert à réduire le fer. De plus, l'excès d'acide sulfureux qu'il renferme se combine à la phénylhydrazine ajoutée pour donner un sel qui a la propriété de maintenir énergiquement le fer à l'état minimum, et d'empêcher ainsi sa précipitation.

Le chrome est précipité quantitativement par la phénylhydrazine en même temps que l'alumine. On a donc là un moyen très simple de le séparer du fer. Quant au calcium, au magnésium, au manganèse, au cobalt et au nickel, ils ne sont pas précipités, même à l'état de traces, par la phénylhydrazine.

Dosage gravimétrique du fer. — Si l'on désire doser le fer par pesée, il suffit d'ajouter du sulfhydrate d'ammoniaque au liquide filtré, pourvu toutefois qu'il ne contienne pas d'autres métaux précipitables par ce réactif. Le sulfure de fer ainsi obtenu est filtré, puis, sans lavage préalable, redissous dans l'acide chlorhydrique dilué. On peroxyde par l'acide nitrique et l'on précipite par l'ammoniaque.

Séparation et dosage de l'acide phosphorique. — L'hydrate d'alumine, précipité par la phénylhydrazine, entraînant avec lui l'acide phosphorique, la méthode peut être appliquée à la séparation de ces deux corps. Si la proportion d'alumine dans l'échantillon est insuffisante pour entraîner tout l'acide phosphorique, on ajoutera à la solution primitive un volume connu d'une liqueur titrée de chlorure d'aluminium. On précipite ensuite par la phénylhydrazine, comme nous l'avons indiqué précédemment.

Si l'on désire seulement déterminer l'acide phosphorique, le précipité obtenu peut être redissous dans l'acide nitrique, et l'acide phosphorique précipité par la méthode ordinaire au molybdate.

Résultats fournis par la méthode. — Voilà les résultats fournis par l'analyse de mélanges préparés spécialement avec le plus grand soin.

	Fe employé (grammes)	Al^2O^3 employé (grammes)	P^2O^5 employé (grammes)	$P^2O^5 + Al^2O^3$ employé (grammes)	$P^2O^5 + Al^2O^3$ trouvé (grammes)	Excès ou perte (grammes)
I	0,7023	0,00664	0,00077	0,000741	0,000735	0,00006
II	0.2020	0,1343	0,00022	0,13452	0,1343	0,00022
III	0,059934	0,0105	0,00576	0,01581	0,0162	0,00039
IV	0,3339	0,0966	0,01072	0,10732	0,1066	0,00072
V	0,6604	0,030	0,00577	0,03577	0,03570	0,00007
VI	0,531	0,05152	0,01073	0,06225	0,06220	0,00005
VII	0,527	0,0219	0,01073	0,03263	0,0330	0,00037
VIII	0,064	0,0644	0,00822	0,07262	0,0719	0,00072

Dans une autre expérience, on a dissous dans l'acide chlorhydrique 1 gramme de carbonate de chaux, 0,2 gr. de carbonate de magnésie, 0,571 gr. de peroxyde de fer et 1 gramme de chlorure de manganèse. A cette solution on a ajouté 0,09016 gr. d'alumine et 0,05234 gr. d'anhydride phosphorique. Le poids combiné de l'alumine et de l'acide phosphorique était donc 0,1425 gr. L'analyse a fourni 0,1428 gr.

Dosage électrolytique du zinc en présence du manganèse.

Par **M. Émile J. Riederer**.

(*The Journal of the American Chemical Society*, 1899, p. 789).

Lorsqu'on détermine quantitativement le zinc par électrolyse, il est essentiel d'opérer sur une solution de sulfate de zinc, absolument exempte de nitrates et de chlorures.

Comme cathode, j'emploie une capsule de platine recouverte d'un dépôt électrolytique d'argent. Dans les premières expériences j'avais essayé un dépôt de cuivre, mais ce métal s'oxyde trop facilement, ce qui entraîne des variations de poids. Pendant l'électrolyse il est bon de maintenir le liquide en agitation, afin que le dépôt métallique soit bien uniforme. Enfin, la température doit être inférieure à 26° C.

Le courant employé était de 4 volts, correspondant à 3,5 v. seulement aux bornes de l'électrolyseur, et de 0,20 à 0,26 ampère pour 100 centimètres carrés de surface de cathode. En somme, l'intensité du courant peut varier de 0,20 à 0,26 ampère et la température de 15 à 26° C.

J'ai fait des essais sur des proportions variables de zinc et de manganèse, de façon à pouvoir déterminer le rôle de ce dernier métal ; mais, dans tous ces essais, le zinc obtenu à la cathode ne renfermait pas trace de manganèse.

Pour l'électrolyse j'ai essayé les réactifs suivants :

a) Une solution d'acide lactique ($CH^3.CHOH.COOH$) à 937 grammes par litre.

b) Une solution de lactate d'ammoniaque ($CH^3.CHOH.COOAzH^4$), à 500 grammes par litre.

c) Du sulfate d'ammoniaque cristallisé.

Dans chaque essai le volume de la solution était de 250 centimètres cubes ; la surface de la cathode était de 150 centimètres carrés, et les deux électrodes étaient distantes l'une de l'autre de 1 centimètre et demi.

Les sels employés étaient le sulfate de zinc $ZnSO^4,7H^2O$ et le sulfate de manganèse $MnSO^4,7H^2O$.

	Analyse n° 1.	Analyse n° 2.	Analyse n° 3.
Sulfate de zinc	0,5074 gramme	0,5000 gramme	0,5000 gramme
Sulfate de manganèse	0,1634 »	0,4466 »	2,0000 »
Lactate d'ammoniaque	5 0000 »	5,0000 »	5,0000 »
Acide lactique	0,7500 »	0.7500 »	0,3800 »
Sulfate d'ammoniaque	2,0000 »	2,0000 »	2,0000 »
Densité de courant par décim. carré de cathode	0,20-0,20 ampère	0,20-0,22 ampère	0,20-0,23 ampère
Force électromotrice	3,7-3,9 volts	3,5-3,8 volts	3,0-3,6 volts
Température	20°-25°C.	15°-22°C	18°-24°C
Zinc trouvé	22,786 %	22,82 %	22,72 %
Théorie	22,78 »	22,78 »	22,78 »
Durée de l'électrolyse	4 heures 10 minutes	4 heures 10 minutes	5 heures 1/2

J'ai fait, en tout, 16 essais de séparation du zinc et du manganèse, et, dans deux cas seulement, l'opération a exigé plus de 5 h. 1/2 et a fourni des résultats s'écartant de plus de 0,10 % du chiffre théorique. En agitant constamment, on obtient un dépôt plus rapide et plus uniforme, dont l'aspect est analogue à celui de l'argent électrolytique.

Dans quelques cas, il s'est séparé un peu d'oxyde de manganèse à l'anode ; mais, dans aucun cas, le dépôt de zinc ne contenait de manganèse.

Le poids de zinc déposé ne doit pas excéder 0,17 gr.

Lorsque l'électrolyse est terminée, on décante la solution, on lave la cathode à l'eau distillée, à l'alcool et finalement à l'éther. On la sèche à l'étuve et on la pèse après l'avoir laissé refroidir dans un exsiccateur. Le lavage et le séchage ne doivent pas durer plus de cinq minutes.

Lorsqu'on commence l'électrolyse, le courant doit être réglé à 0,25 ampère par décimètre carré de cathode, et, si la température est maintenue entre 15 et 28° C., on n'observe aucune variation sensible dans cette densité pendant toute la durée de l'opération.

Si la densité de courant est supérieure à 0,30 ampère par décimètre carré, le zinc ne se dépose pas régulièrement, et il se dépose une notable quantité d'oxyde de manganèse à l'anode. De plus, le zinc, se précipitant sous forme de gros cristaux, peut retenir mécaniquement une petite quantité de manganèse ou de solution.

D'autre part, si la densité de courant est inférieure à 0,20 ampère, la durée de l'électrolyse sera beaucoup plus longue.

L'électrolyte doit toujours être neutre ou à peine acide.

Méthode d'analyse du lait concentré.

Par **M. F. S. Hyde.**

(*Journ. of the Amer. Chem. Society*, 1899, p. 439).

Avant de procéder à l'analyse, on peut avoir besoin de déterminer le poids spécifique approché de l'échantillon, et pour cela on opère comme suit : On pèse la boîte avec son contenu, on enlève ce dernier que l'on remplace par de l'eau de façon à remplir la boîte jusqu'en haut, et l'on pèse de nouveau. On pèse ensuite la boîte (suffisamment séchée) et l'on détermine séparément les poids de lait et d'eau. On divise le poids de lait concentré par celui de l'eau pris pour unité, et le quotient est le poids spécifique du lait concentré avec une approximation suffisante pour la pratique.

Le poids spécifique, qui n'a pas une très grande importance, peut varier entre 1,27 et 1,37 suivant la quantité de sucre de canne ajoutée ou suivant les quantités relatives de matières grasses et albuminoïdes contenues dans le lait qui doit être ultérieurement concentré : c'est-à-dire que du lait pauvre en matières grasses peut occasionner une augmentation de poids spécifique indépendante de la quantité de sucre ajoutée.

Voici la méthode d'analyse : On verse dans un bécherglas le contenu de la boîte sans oublier les quelques portions de sucre cristallisé qui peuvent adhérer au fond de la boîte sous forme d'une masse dure, pulvérulente, puis on agite vigoureusement jusqu'à ce que toute la masse devienne plus liquide et de même consistance. Alors on prépare la solution principale comme suit :

Solution principale. — On pèse 25 grammes de lait concentré auquel on ajoute 75 % d'eau à la température ordinaire, ce qui donne environ 100 grammes de solution (contenant 25 grammes de lait concentré) ayant une consistance très voisine de celle du lait de vache.

Au lieu de peser les portions nécessaires pour les diverses déterminatisns, l'auteur a essayé de simplifier la méthode en prenant des parties aliquotes de la solution principale. Les résultats comparatifs entre les deux méthodes ont montré des différences de 3 à 5 %, et la méthode par pesées à été adoptée comme la plus sûre, puisqu'une erreur de 1/10 de contimètre cube dans la mesure de 5 centimètres cubes pour le dosage de l'extrait total entraine une différence de 1 à 2 % dans le résultat. Tous les chiffres doivent être multipliés par 4, puisque le lait concentré a été étendu à 1/4 de sa concentration primitive, c'est-à-dire que chaque gramme de solution principale contient 0,250 gr. de lait concentré primitif.

Extrait sec total. — On pèse environ 5 grammes de la solution principale dans une capsule de plomb préalablement tarée (capsule à flacon de 0.06 m. de diamètre) ou dans uue capsule de platine. On évapore à sec au bain-marie et on termine au bain d'air à 100° pendant quinze minutes, on laisse refroidir et on pèse. On calcule le pourcentage et on multiplie par 4.

Matières grasses. — Au moyen du serpentin d'Adam, on pèse 5 à 6 centimètres cubes de solution principale dans un très petit bécherglas et l'on note le poids total obtenu. Sans enlever le bécherglas du plateau de la balance, on introduit le serpentin, que l'on retire lorsqu'il a absorbé une quantité sufisante de la solution ; on pèse alors le bécherglas avec ce qui y reste. La différence est le poids de solution enlevé par le serpentin. On sèche ce dernier pendant cinq heures au bain d'air à 100° et l'on extrait la matière grasse par l'éther à la manière ordinaire en employant un appareil Soxhlet ou Knöfler. On multiplie le résultat par 4.

Sucre de lait. — On dilue 10 grammes de la solution principale à 100 centimètres cubes et on titre directement avec la liqueur cuprique de Fehling. On calcule le pourcentage et on multiplie le résultat par 4.

Sucre de canne. — On pèse 10 grammes de solution dans un bécherglas n° 2, on y ajoute environ 50 centimètres cubes d'eau et 5 centimètres cubes d'une solution d'acide citrique, à 10 %, on fait bouillir dix minutes. L'acide citrique invertit le sucre de canne, mais non le sucre de lait. Les solutions de lait concentré ne sont pas coagulées immédiatement par l'acide citrique de sorte que la filtration est inutile. On refroidit la solution et on neutralise au papier de tournesol en employant une solution de potasse caustique, on étend à 250 centimètres cubes. On titre directement avec la liqueur de Fehling dans une capsule sur une petite flamme, en faisant deux opérations pour contrôler le résultat. On calcule la réduction en sucre de canne et on retranche du chiffre obtenu le sucre de lait calculé en sucre de canne.

La solution cuprique de Fehling doit contenir 69,28 gr. de sulfate de cuivre par litre (5 centimètres cubes = 0,05 gr. de glucose). En mélangeant volumes égaux de solution cuprique et de solution alcaline de tartrate :

10 cc. correspondent	à	0 gr. 0500 de glucose.
10 »	à	0 » 0678 de sucre de lait.
10 »	à	0 » 0475 de sucre de canne (par inversion).

Exemple :

Supposons qu'on ait prélevé 10,16 gr. de solution principale, qu'on ait inverti et complété à 250 centimètres cubes comme ci-dessus. Soit 9 centimètres cubes le nombre obtenu au titrage comme correspondant à 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling = 0,0475 de sucre de canne. Alors 250 centimètres cubes contiendraient 1,3194 de sucre de canne ou 12,98 % (si tout le sucre contenu dans 10,16 gr. de solution principale était calculé en sucre de canne). Puisque la solution principale a été étendue au 1/4 de la concentration primitive, on doit multiplier par 4,ce qui donne 51,92 % de sucre de canne. On déduit maintenant le sucre de lait compté comme sucre de canne. Supposons qu'on ait trouvé pour le sucre de lait 12,796 % équivalant à 8,96 % de sucre de canne, en retranchant 8,96 de 51,92, on obtient 42.96 % de sucre de canne réel.

On remarquera, que si la méthode de calcul n'est pas nouvelle, les résultats, par contre, sont basés sur une manière spéciale de préparer la solution de lait et sur l'emploi de pesées, au lieu de parties aliquotes comme dans les anciennes méthodes.

Caséine, Albumine et sels. — La différence entre les matières solides de lait et la somme du sucre de lait et des matières grasses constitue la caséine, l'albumine et les sels. Pour les matières albuminoïdes seules, on fait un dosage d'azote par la méthode de Kjeldahl.

Eau. — La différence entre 100 % et le pourcentage de l'extrait sec total donne la teneur en eau %.

Matières solides du lait. — On retranche le sucre de canne de l'extrait sec total.

Cndres. — La teneur des cendres varie avec la quantité de sucre de canne ajoutée. On les détermine en calcinant l'extrait sec total dans une capsule de platine.

Degré de concentration. — Ce chiffre dépend de la concentration obtenue à l'usine aussi bien que de la quantité de matières solides contenue dans le lait de vache employé. Il est assez incertain, puisque l'on peut employer du lait écrémé.

Le calcul est ordinairement effectué en divisant le pourcentage des matières solides du lait concentré par 12,5, moyenne du lait de vache ordinaire. Quelques auteurs recommandent de baser le calcul sur le pourcentage des matières solides autres que les matières grasses.

Pour ce qui concerne la détermination du sucre de canne et du sucre de lait dans le lait concentré au moyen de la liqueur de Fehling, quand les solutions sont suffisamment diluées, la fin de la réaction peut être aisément déterminée sans l'emploi du ferrocyanure comme indicateur; on évite ainsi la perte de temps qu'occasionne la préparation de ce réactif, ainsi que les filtrations qui sont les conséquences de son emploi.

La solution de lait concentré est titrée directement, sans coagulation ni filtration, dans une capsule de 10 centimètres de diamètre sur une petite flamme de Bunsen. Quand le titrage est presque terminé, on remarquera que le précipité rouge, formé d'oxyde de cuivre et de matières organiques, semble tout à coup se rassembler et se déposer, quand on enlève la flamme, en laissant un liquide surnageant qui peut être bleuâtre ou jaunâtre, suivant que l'on s'est arrêté en dessous ou en dessus du chiffre réel. Ceci est très net dans une capsule.

Si le liquide surnageant est encore légèrement bleuâtre quand on le dirige sur la paroi blanche de la capsule en inclinant celle-ci, quelques gouttes de solution de lait amèneront la décoloration indiquant la fin de la réaction. Ce point a été vérifié par comparaison avec l'emploi du ferrocyanure, et la différence est trop petite pour avoir une importance pratique, quand la rapidité doit être un caractère essentiel de l'analyse.

Avec très peu de pratique, l'œil s'accoutume au changement de teinte, et la valeur de la méthode est surtout appréciée quand on doit faire plusieurs analyses en peu de temps.

L'acide citrique employé pour l'inversion du sucre de canne, malgré les assertions contraires de plusieurs auteurs, ne produit généralement pas la coagulation des solutions de lait concentré, même à l'ébullition. A moins qu'il ne soit nécessaire d'avoir recours à des opérations prolongées pour la coagulation et la filtration avec des réactifs spéciaux, il est bon d'employer directement les solutions diluées et d'éviter les erreurs dues à la coagulation et la filtration, lesquelles ne compenseraient pas les différences obtenues dans le titrage.

On admet généralement que la présence de matières organiques autres que les sucres exercent une action réductrice sur la liqueur de Fehling, tandis que la concentration par évaporation et la rapidité du titrage influencent aussi les résultats, de sorte que le résultat final ne peut être considéré comme absolument exact, que l'on emploie ou non la coagulation et la filtration.

La quantité de sucre de canne est en moyenne de 30 à 40 % et les matières grasses en dessous de 12 %, ce qui n'est pas étonnant pour un article manufacturé. Dans les produits appelés *laits ou crèmes évaporés*, le sucre de canne est généralement absent. La présence du sucre de canne semble être essentielle pour la conservation et pour rendre les laits concentrés en boîtes plus agréables au goût.

Les méthodes polarimétriques peuvent être employées pour doser les sucres, mais les réactifs employés pour clarifier les solutions rendent nécessaire la correction relative au volume des précipités solides. L'ancienne méthode de Fehling est plus rapide et donne des résultats tout à fait satisfaisants. On remarquera, de plus, que l'action de la chaleur nécessaire à la concentration altère le pouvoir rotatoire du sucre de lait, tandis que son pouvoir réducteur pour la solution alcaline de cuivre n'est pas affecté d'une manière sensible.

Sur l'analyse de l'indigo, et sur un composé nouveau trouvé dans l'indigo de Java.

Par **M. Christopher Rawson.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1899, p. 251).

Il est probable que la plupart des méthodes employées à l'analyse de l'indigo reposent sur l'action du permanganate potassique, action qui est rigoureusement quantitative, dans le cas d'indigotine pure, en solution dans l'acide sulfurique ; la réaction finale est facile à saisir. Malheureusement, l'indigo brut renferme ordinairement un certain nombre d'autres corps qui agissent plus ou moins sur le permanganate, mais il est certain que cette action secondaire a été fortement exagérée. Lorsque les solutions sont suffisamment diluées et que l'on titre avec toutes les précautions voulues, on obtient, avec la plupart des variétés d'indigo, des résultats assez exacts pour les besoins du commerce. Cependant, pour éviter les erreurs dues à la présence, dans la solution, de matières étrangères, j'ai modifié le procédé original, en précipitant la matière colorante au moyen de sel, lavant et dissolvant dans l'eau l'extrait d'indigo purifié. C'est cette solution qui est titrée au permanganate. Ce procédé a donné des résultats très satisfaisants, mais il semble que certaines variétés d'indigo naturel peuvent contenir des substances qui ne sont pas éliminées par le sel.

J'ai constaté récemment, dans un grand nombre d'échantillons d'indigo de Java, la présence d'un composé jaune qui gêne fortement la bonne marche de l'analyse. C'est ainsi que j'ai trouvé, dans un échantillon, 20 % d'un corps jaune qui, sous beaucoup de rapports, se comporte comme l'indigotine ; il est rare cependant que la teneur en dépasse 2 ou 3 %, mais sa présence est presque constante dans cette variété d'indigo. Pendant les cinq dernières années, des progrès considérables ont été faits dans la production de l'indigo de Java, et il est fort possible que le composé jaune provienne de la plante même, bien qu'il puisse dériver aussi d'autres plantes poussant fortuitement dans le voisinage de l'indigo. Mon expérience personnelle me permet d'affirmer qu'on peut obtenir, avec la même plante, de l'indigo presque entièrement constitué par de l'indigotine, ou bien de l'indigo contenant une forte proportion d'indirubine.

Le composé jaune en question est presque insoluble dans l'eau et les acides dilués, mais il se dissout dans l'acide sulfurique concentré et reste en solution lorsqu'on dilue le liquide sulfurique. Mais l'addition de sel, à cette liqueur, détermine la formation d'un précipité soluble dans l'eau et dans l'acide acétique glacial. Le corps jaune se dissout aisément dans les solutions alcalines, qui deviennent alors d'un jaune intense ; l'addition d'acides dilués provoque la formation d'un précipité jaune, floconneux. Il est soluble dans l'alcool et l'éther, la solution obtenue est incolore, mais une trace d'un corps alcalin donne lieu à une coloration jaune brillante. Chauffé modérément, il fond, se sublime partiellement, émet de lourdes vapeurs d'un blanc jaunâtre et laisse un résidu charbonneux. Quoique presque insoluble dans l'eau, il teint en jaune la laine mordancée au bichromate potassique, tandis qu'il est sans action sur la laine non mordancée.

La présence de ce corps jaune peut être facilement décelée par l'addition, à l'indigo pulvérisé, d'une solution de soude caustique ou d'ammoniaque : il y a immédiatement production d'une coloration jaune foncé. On chauffe alors une quantité déterminé d'indigo, soit avec de l'ammoniaque diluée, soit avec de l'alcool, et on jette sur un filtre en amiante ; on lave, dessèche et dissout dans l'acide sulfurique concentré, en vue de l'opération ultérieure. Je préfère l'emploi d'alcool bouillant, parce qu'une solution alcaline tenant en suspension de l'indigo est difficile à filtrer et que, dans certains cas, l'indigo se dissout en quantité non négligeable.

Lorsque l'indigo brut est dissous dans l'acide sulfurique concentré, et que l'on étend cette liqueur, la matière colorante reste en solution sous forme d'acide disulfonique, tandis que les impuretés sont tenues en suspension. On les élimine par filtration. Comme le papier à filtrer absorbe une certaine quantité de matière colorante, il faut rejeter les premières portions de la liqueur filtrée, et, à ce propos, il faut rappeler que certains papiers absorbent plus de matière colorante que d'autres. La filtration constitue donc une source d'erreurs. D'autre part, les matières étrangères se trouvent, dans la liqueur, à un état de division extrême, et elles peuvent passer à travers les pores du filtre, ce qui peut également donner lieu à des résultats faux. J'ai fait un grand nombre d'essais en vue de permettre aux matières suspendues de se déposer, mais j'ai constaté que, même au bout de plusieurs heures, elles ne tombaient pas entièrement au fond du vase et restaient au milieu du liquide. J'ai essayé alors différents précipitants, et j'ai trouvé que le chlorure barytrique donne les meilleurs résultats. Me basant sur mes expériences, je recommande d'opérer de la manière suivante : 0,5 gr. d'indigo pulvérisé, mélangé avec du verre pilé, est mis en digestion, à 70° C. avec 25 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et pur, pendant une heure. On laisse refroidir, on étend d'eau, on ajoute 10 centimètres cubes de chlorure barytrique à 20 % et on fait un volume de 500 centimètres cubes. Le sulfate barytrique formé se dépose complètement, au bout de quinze à vingt minutes, et entraîne toutes les matières étrangères suspendues : la liqueur surnageante est parfaitement claire et peut servir à l'analyse. Des essais faits avec de l'indigotine pure ont montré que le chlorure barytrique ne précipite point la matière colorante. L'acide sulfurique dont on se sert ne doit pas contenir moins de 97 % H^2SO^4, et il doit être entièrement exempt de composés nitrés et d'acide sulfureux.

A côté de l'indigotine, l'indigo naturel renferme de l'indirubine ou indigo rouge, dont la teneur dépasse rarement 1 à 2 %. Mais actuellement on trouve, dans le commerce, certains produits naturels qui contiennent 10 % d'indirubine, et ce fait est dû au procédé de fabrication. C'est ainsi qu'antérieurement l'indigo de Java était presque entièrement constitué par de l'indigotine, tandis qu'aujourd'hui il est très riche en matière colorante rouge.

Lorsque l'indigo renferme plus de 1-2 % d'indirubine, les méthodes d'analyse ordinaires ne peuvent être suivies.

Il est vrai que la méthode gravimétrique à l'hyposulfite peut être employée, mais elle est bien trop longue pour les besoins industriels. On peut obtenir de très bons résultats avec la méthode colorimétrique suivante. On fait bouillir 0,1 à 0,25 gr. de matière finement pulvérisée avec 150 centimètres cubes d'éther environ, pendant une demi-heure, au réfrigérant à reflux. On laisse refroidir, porte à 200 centimètres cubes à l'aide d'éther, transvase dans un ballon plus grand et mélange avec 10 centimètres cubes d'eau. On secoue, les particules d'indigo se déposent immédiatement, et on obtient, de cette manière, une solution d'indirubine parfaitement claire. On en prélève une quantité déterminée et on compare avec une solution type d'indirubine.

Pour doser l'indigotine dans un échantillon d'indigo riche en indirubine, il faut faire bouillir la matière, à plusieurs reprises, avec de l'alcool et filtrer sur un filtre d'amiante. On peut aussi éliminer l'indirubine par ébullition avec l'acide acétique glacial, comme le recommande W. F. Kopperschaar.

Sur une méthode de dosage des ferrocyanures dans les vieilles matières épurantes.

Par **MM. Ed. Donath** et **B. M. Margosches**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1899, fascicule 15, page 345).

Le dosage des ferrocyanures est une opération qui doit être fréquemment faite par le chimiste industriel, qu'il s'agisse de la fabrication du prussiate par l'ancien procédé à l'aide de résidus riches en azote et de potasse, procédé de plus en plus abandonné, ou qu'il s'agisse du nouveau procédé, de plus en plus suivi, dont le point de départ est constitué par des matières épurantes épuisées.

Depuis longtemps déjà, Zulkowsky [1] a indiqué une méthode volumétrique pour déterminer le rendement en ferrocyanure de la masse fondue, d'après l'ancien procédé. Il existe également plusieurs méthodes pour doser le bleu de Prusse dans les vieilles matières épurantes [2].

De fréquentes analyses de vieilles matières épurantes nous ont engagés cependant à rechercher un procédé de dosage des ferrocyanures plus rapide que les procédés antérieurement publiés, et, en même temps, aussi exact.

La méthode que nous avons imaginée repose sur les faits suivants : les ferrocyanures alcalins, de même que les ferricyanures, résistent assez énergiquement, en solution acide, à l'action des agents oxydants, même assez forts, tandis que ces combinaisons sont facilement décomposées en solution alcaline, par ces mêmes agents. Tout le fer se sépare, dans ces conditions, sous forme d'un précipité constitué surtout par de l'oxyde ferrique, et il est aisé de l'y déterminer quantitativement.

Lorsqu'on met en contact, à la température ordinaire, une solution de ferrocyanure potassique avec une lessive de soude bromée [3], on ne constate aucune réaction. Mais, en chauffant longtemps, il y a formation d'un précipité très épais, pulvérulent, lourd, d'un beau rouge brique, en même temps qu'il y a un fort dégagement gazeux. Des essais qualitatifs ont montré que, lors de cette réaction, le ferrocyanure est d'abord transformé en ferricyanure, et ce dernier, subissant à son tour une oxydation, est décomposé comme il vient d'être dit. La réaction a donc lieu en deux phases. En abandonnant le précipité formé à un repos de quelques heures, le filtrant ensuite et le lavant, on peut y doser le fer par une des méthodes connues, et calculer la proportion de ferrocyanure en présence. Il suffit de multiplier la quantité de fer trouvée par 7,5476 pour avoir le sel cristallisé $K^4FeCy^6 + 3H^2O$, ou bien par 6,5833, dans le cas du sel anhydre.

Pour doser le fer dans ce précipité on peut suivre plusieurs voies.

On peut dissoudre le précipité sur le filtre, dans l'acide chlorhydrique dilué et chaud et précipiter, dans la solution chlorhydrique, le fer par l'ammoniaque. On peut aussi déssécher le précipité sur le filtre, le jeter, autant que possible, dans un petit ballon, incinérer le filtre, désagréger cette petite quantité d'oxyde ferrique avec du bisulfate potassique, la réunir au reste du précipité, et dissoudre le tout dans l'acide sulfurique étendu. Il suffit alors de réduire par le zinc et de titrer au permanganate.

Les essais que nous avons faits nous ont donné des résultats bien concordants. Nous dirons dès maintenant que notre produit renfermait 99,6 % de ferrocyanure potassique cristallisé et que les résultats obtenus par notre procédé étaient trop faibles de 0,2 à 0,4 %.

La soude bromée peut être remplacée, en vue de l'oxydation, par le permanganate potassique, en solution alcaline. Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur une solution de ferrocyanure potassique, additionnée d'une solution alcaline de permanganate potassique, ce dernier est rapidement réduit ; il se forme évidemment, dans ces conditions, un précipité d'hydrate de peroxyde de manganèse, à côté du précipité dont il a été question plus haut et renfermant l'oxyde ferrique correspondant au ferrocyanure potassique en présence. En continuant l'addition de permanganate jusqu'à persistance de la teinte rouge et en ajoutant de l'acide chlorhydrique dilué et chauffant, ce précipité, de même que l'excès de permanganate, se décompose, avec mise en liberté de chlore. Il suffit de chasser le chlore par la chaleur pour séparer, par la méthode à l'acétate, le fer d'avec le manganèse, dans la solution suffisamment di-

---

(1) *Dingl. polyt. Journ.*, 249, 68 (1883).

(2) C. Moldenhauer et W. Leybold. — *Journ. f. Gasbel.*, 1889, 155 ; Knublauch, *ibid.*, 1889, 450 ; Gasch, *ibid.*, 1889, 166, Drehschmidt, *ibid.*, 1892, 221.

(3) On dissout 80 grammes d'hydroxyde sodique dans l'eau, on dilue, après refroidissement, à 1 litre, et on ajoute, en secouant vivement, 20 centimètres cubes de brome.

luée, de laver et de calciner le précipité d'acétate ferrique basique manganifère, et d'y doser volumétriquement, par le permanganate, la quantité de fer en présence.

Dans tous les cas, l'emploi de la soude bromée est préférable, malgré son prix plus élevé, car ce réactif conduit beaucoup plus rapidement au but.

Pour appliquer le procédé décrit à l'analyse des vieilles matières épurantes, il convient d'opérer de la manière suivante.

Les vieilles matières épurantes renferment, à côté des ferrocyanures, surtout du soufre et une notable quantité de produits goudronneux non volatils. Pour doser le bleu de Prusse, ou plutôt les ferrocyanures, la matière épurante a été finement pulvérisée et traitée, à une douce chaleur, par un excès de potasse caustique à 15 % environ, en vue de transformer complètement le bleu de Prusse en hydroxyde ferrique et ferrocyanure potassique. Après dilution, la liqueur alcaline obtenue a été filtrée, et le résidu bien lavé, après avoir été traité, sur le filtre, par une certaine quantité de lessive de potasse diluée, jusqu'à disparition totale du ferrocyanure.

Mais, dans la suite, nous avons abandonné ce mode de décomposition quelque peu compliqué et relativement long, et nous avons suivi la marche indiquée par C. Moldenhauer et W. Leybold (1).

La matière épurante épuisée est rapidement pulvérisée dans un mortier en fer, bien mélangée, et on en prélève 50 grammes pour l'analyse. Cette prise d'essai est jetée dans un ballon de 1 litre et arrosée de 100 à 150 centimètres cubes de potasse caustique à 15 %. Le ballon est alors abandonné, pendant un temps plus ou moins long, dans un endroit chaud (bain de stable) et fréquemment secoué ; on remplit alors à 1030 centimètres cubes, attendu qu'il résulte des essais des auteurs cités que le résidu de 50 grammes de matière épurante occupe sensiblement le volume de 30 centimètres cubes. La liqueur est transvasée dans un ballon plus grand, bien mélangée, et filtrée à travers un filtre à plis. Dans une partie aliquote du filtratum, dont la couleur varie du jaune brun au brun rougeâtre, on dose le ferrocyanure potassique par la méthode que nous avons indiquée plus haut. Nous recommandons, en tout premier lieu, le dosage volumétrique du fer, en solution sulfurique, par le permanganate, après réduction préalable à l'état ferreux.

On obtient des résultats plus exacts encore, lorsqu'on épuise la matière épurante, avant de la soumettre au traitement décrit, par le sulfure de carbone, dans le but d'éliminer le soufre et la majeure partie des produits goudronneux.

L'analyse, par notre méthode, d'une vieille matière épurante, particulièrement riche, nous a donné les résultats suivants, calculés en ferrocyanure potassique cristallisé : 14,3-14,54-14,51 et 14,65 % ; une autre méthode a fourni 14,48 %.

Quoique nous n'ayons pas eu l'occasion d'appliquer notre méthode d'analyse au dosage des ferrocyanures dans la masse fondue de l'ancien procédé, nous ne doutons pas que, dans ce cas aussi, cette méthode donnera des résultats tout à fait satisfaisants.

Nous devons mentionner encore que notre méthode ne renseigne pas seulement sur la richesse du ferrocyanure correspondant au bleu de Prusse, mais qu'elle fait également entrer en ligne de compte les ferrocyanures correspondant aux autres combinaisons ferrocyanhydriques qui peuvent se rencontrer dans les vieilles matières épurantes.

Dosage du bleu d'indigo et du rouge d'indigo dans l'indigo naturel ou synthétique, par W. F. Koppeschaar (*Zeits. anal. Chem.*, 1899, XXXVIII [1], p. 1.)

De toutes les méthodes employées pour la détermination de l'indigo, la méthode colorimétrique est la meilleure, mais seulement lorsque la substance ne contient pas d'autre matière colorante. Dans le cas contraire, la solution obtenue en traitant par l'acide sulfurique concentré, diluant et filtrant, paraît de teinte sale par contraste avec la solution d'indigotine pure dans le colorimètre.

Dans la méthode de titrage par le permanganate, on n'est jamais sûr que les impuretés n'ont pas été oxydées, au moins en partie. De plus, le virage final est difficile à saisir ; enfin, si l'échantillon contient une proportion notable de rouge d'indigo, la méthode n'est plus applicable.

De même, dans la détermination de l'oxygène nécessaire pour oxyder une solution d'indigo blanc préparée par réduction au moyen de l'hydrosulfite de soude, du sulfate ferreux, du sucre de raisin, etc., on ne sait pas exactement si le bleu d'indigo est complètement dissous et si d'autres substances n'absorbent pas également de l'oxygène.

Comme conséquence des nouvelles méthodes de production, l'indigo (aussi bien celui de Java que celui de l'Inde) contient actuellement beaucoup plus d'indigo rouge qu'autrefois. Le rouge d'indigo synthétique (Badische Anilin und Sodafabrik) est, aujourd'hui, employé d'une façon courante ; mais il n'est pas identique au rouge d'indigo naturel et contient environ 25 % d'indigotine. Le carmin du rouge d'indigo synthétique est facilement soluble dans les solutions concentrées de chlorure de sodium, alors que celui de l'indigo naturel est pratiquement insoluble.

La méthode proposée par l'auteur pour la détermination du bleu d'indigo et du rouge d'indigo dépend de la solubilité du rouge d'indigo et du brun d'indigo dans l'acide acétique glacial ; le bleu d'indigo est insoluble dans ce réactif.

On chauffe 0,5 gr. de l'échantillon finement pulvérisé au bain-marie, dans une fiole conique de 8-9 centimètres de diamètre, avec 100 centimètres cubes d'acide acétique glacial pendant 1 heure. La fiole est alors abandonnée dans une position inclinée, le liquide affleurant au col, jusqu'à ce que la matière insoluble se soit déposée. Le liquide clair est alors versé sur un filtre en amiante préparé en remplissant de pierre ponce en grains un entonnoir de verre, jusqu'à 1 centimètre du bord, et en recouvrant ce lit de pierre ponce d'une couche d'amiante. Il faut avoir soin, en décantant, de laisser

(1) *Journ. f. Gasbel.*, 1889, 157.

au fond de la fiole la majeure partie du résidu insoluble L'intensité de coloration du liquide filtré indique tout de suite si l'échantillon renferme peu ou beaucoup de rouge d'indigo. Dans le second cas, on rajoute une nouvelle quantité d'acide acétique dans la fiole, et, après repos, on décante sur le même filtre. Si, au contraire, l'échantillon est pauvre en rouge d'indigo, la petite quantité qui reste dans la fiole ne gêne pas la détermination ultérieure, et le lavage peut être supprimé.

L'amiante et la pierre ponce (qui servent à montrer s'il est passé un peu de bleu d'indigo) sont retirées du filtre. On place celui-ci la douille en l'air, bord à bord avec la fiole, de manière à faire passer commodément son contenu dans le vase à extraction, et on le lave finalement avec 50 centimètres cubes d'acide sulfurique pur. Après 2 heures de chauffage à 70°C. et en agitant fréquemment, le bleu d'indigo est complètement sulfoné. La solution est alors versée dans une fiole de 250 centimètres cubes et filtrée après avoir été additionnée d'eau jusqu'au trait de jauge. On étend 25 centimètres cubes du liquide filtré à 500 centimètres cubes et l'on détermine colorimétriquement le bleu d'indigo par comparaison avec une solution contenant 0,1 gr. d'indigotine pure par litre. Cette indigotine pure peut être préparée en faisant digérer l'indigo pur de la Badische Anilin und Sodafabrik avec de l'acide acétique sur un filtre en papier durci, et séchant.

L'auteur décrit un colorimètre spécial pour ce genre de mesure.

Pour déterminer le rouge d'indigo, on neutralise partiellement 5, 10 ou 25 centimètres cubes de la solution acétique par la soude caustique. Pour 5 centimètres cubes, il faut employer 12 centimètres cubes de solution de soude à 20 %. Après un repos de 15 minutes, on recueille le précipité sur un petit filtre, on le lave avec de la soude à 5 % pour éliminer le brun d'indigo, puis avec de l'acide acétique à 2 % pour neutraliser la soude qui imprègne le filtre. Après séchage, ce filtre est agité avec de l'acide acétique glacial dans une fiole de 50 centimètres cubes, et la couleur de la solution est comparée avec celle d'une solution renfermant 0,05 gr. de rouge d'indigo pur dans 1 litre d'acide acétique glacial.

Le rouge d'indigo pur est obtenu au moyen d'indigo, et purifié, d'abord par la méthode décrite plus haut, et ensuite par sublimation sous pression réduite.

Pour le dosage du rouge d'indigo dans le produit synthétique contenant du bleu d'indigo, on ne prend que 0,1 gr.

L'exactitude de cette méthode dépend d'un facteur personnel qui est la vue du chimiste. Les déterminations faites par l'auteur ont accusé des différences variant de 0,2 à 0,8 % pour le bleu d'indigo, et des différences beaucoup plus faibles pour le rouge d'indigo.

Une nouvelle méthode exacte de dosage de la graisse dans le lait, par M. A. A. Bonema (*Chemiker Zeitung*, 1899, p. 541).

La méthode consiste à additionner le lait d'une petite quantité de lessive alcaline, pour mettre la graisse en liberté, et à dissoudre la graisse dans l'éther. Voici le mode opératoire. Dans une fiole de pharmacie de 100 grammes, on laisse couler 10 centimètres cubes de lait et on y ajoute 1 centimètre cube et demi de potasse caustique à 20 %. On agite un peu et on ajoute 25 centimètres cubes d'éther. On bouche bien et on secoue vivement pendant cinq minutes. Le plus souvent, le contenu de la fiole devient gélatineux, mais ce fait est sans conséquence sur le résultat. On plonge alors la fiole dans l'eau froide, on l'y laisse quelque temps, et on y projette rapidement 2 grammes d'adragante. On secoue vivement. L'adragante absorbe toute l'eau, se prend en masse, et l'éther, anhydre et clair, peut facilement être séparé. Après l'addition de l'adragante, on plonge de nouveau la fiole dans l'eau froide, pendant quelques instants, et on prélève alors 10 centimètres cubes d'éther clair, en le versant dans un tube étroit et gradué en centimètres cubes. On le transvase dans une capsule en verre tarée, on rince le petit cylindre à l'éther pur, que l'on jette également dans la capsule, et on évapore à sec à une douce chaleur.

Le résidu est desséché et pesé ; son poids représente la graisse contenue dans 4 centimètres cubes de lait.

Dosage de la vanilline dans la vanille, par W. Busse (*Arbeit. Kaiserl. Ges.*, XV, 13).

Un poids connu de gousses de vanille est désagrégé, puis mélangé avec du sable et épuisé par l'éther dans un extracteur Soxhlet. L'extrait éthéré est agité avec une solution aqueuse de bisulfite de soude. De cette dernière solution, la vanilline est mise en liberté par l'acide sulfurique, et l'acide sulfureux dégagé est chassé par un courant d'acide carbonique. On agite alors la solution sulfurique avec de l'éther qui s'empare de la vanilline ; on évapore cet extrait éthéré et l'on pèse le résidu.

Tiemann et Haarman ont trouvé dans la meilleure vanille du Mexique 1,69 à 1,86 % de vanilline ; dans la variété Bourbon, 1,91 à 2,90 % ; dans celle de Java, 2,75 %.

L'auteur a trouvé dans la vanille de l'Afrique orientale allemande 2,16 % ; dans la vanille de Ceylan, 1,48 % ; dans celle de Tahiti 1,55 à 2,02 %.

Il ne semble pas y avoir de rapport entre la teneur en vanilline d'une gousse et sa valeur comme parfum ; les vanilles les plus aromatiques et les plus parfumées renferment parfois moins de vanilline que les qualités inférieures. L'arome et la saveur de la vanille ne sont donc pas uniquement attribuables à la vanilline.

Recherche du jaune d'œuf dans la margarine, par Mecke (*Zeits. offentl. Chem.*, V, 232).

Il existe actuellement des margarines fabriquées avec addition de jaune d'œuf et de sucre. La composition de cette margarine, comparée à celle du produit ordinaire, donne les résultats suivants :

	Margarine contenant du jaune d'œuf	Margarine normale
Albumine totale	2,13	0,56
Albumine coagulée (caséine)	1,00	0,51
Albumine en solution	0.90	0,05
Albumine restant en solution après ébullition	0,23	0,00
Sucre (compté en sucre de lait	0,42	traces
Chlorure de sodium	1,80	2,06
Matières minérales	0.14	0,05
Eau	14,8	13,0
Graisse	80,71	84,32
Indice d'acides gras (Reichert-Meissl)	4.0	2,5

Pour déterminer le jaune d'œuf, ou *vitelline*, dans la margarine, on fond 100 grammes de l'échantillon à 45° C. On agite avec 50 centimètres cubes d'une solutien à 1 $^0/_0$ de chlorure de sodium, on extrait la graisse que peut renfermer la solution aqueuse au moyen d'éther de pétrole, et, après addition d'alumine hydratée, on jette sur un filtre en papier fort. La solution, qui est généralement trouble, est étendue de 250 centimètres cubes d'eau, et, de cette solution, la vitelline se sépare en flocons blancs.

On peut encore mélanger directement la margarine fondue avec de l'éther de pétrole, décanter la couche huileuse, laver le résidu à plusieurs reprises avec de l'alcool, puis traiter comme ci-dessus par l'eau salée.

Recherche de la saccharine dans les vins, par D. Vitali (*Boll. Chim. Farm.*, XXXVIII, p. 297).

Bornträger a déjà montré que la méthode indiquée par Remsen (*Amer. Chem. Journ.*, IX, 392) pour la recherche de la saccharine dans les vins n'a aucune valeur. Non seulement certaines substances, telles que l'acide tartrique et l'acide citrique, qui sont toujours présentes dans le vin normal, mais encore la résorcine seule donne, dans certaines conditions, la fluorescence verte avec l'acide sulfurique.

L'auteur considère que la méthode Allen-Reischauer (*Deutsch. Zuck. Ind.*, XI, 123), basée sur le dosage, à l'état de sulfate, du soufre que renferme la saccharine, est seule utilisable dans la recherche de petites quantités de saccharine.

On évapore le vin à sec, et on traite le résidu par le nitrate mercurique. On pèse le saccharinate de mercure $(C^6H^4 : COSO^2 : Az)^2Hg$ qui se forme, et on le décompose par l'hydrogène sulfuré. La quantité de saccharine présente dans l'échantillon est trouvée par différence entre le poids du sulfure de mercure et celui du saccharinate de mercure.

Contribution à l'analyse de l'or, par M. W. Witter (*Chemiker Zeitung.*, 1899, p. 522).

Tout récemment, Bock (1) avait publié une nouvelle méthode d'essai de l'or, méthode qui ne présentait pas les inconvénients de l'ancien procédé, tout en étant aussi rapide. J'ai fait un grand nombre d'expériences, en vue de constater l'exactitude de l'ancien procédé et d'examiner les avantages que présente la nouvelle méthode de Bock. Je me suis proposé de résoudre les questions suivantes : 1° La différence qui existe entre l'essai industriel et l'analyse scientifique ; 2° La coupellation est-elle, dans l'état actuel de nos connaissances, suffisamment exacte pour servir de base aux transactions commerciales ; 3° Une analyse a-t elle une utilité pratique, au point de vue de la perte des intérêts dans le cas de grandes quantités d'or; 4° quels sont les avantages de la méthode de Bock sur la méthode usuelle ; 5° Quelle confiance mérite-t-elle ?

Dans la coupellation, la température joue un rôle très important.

D'après Rose (2), il y a, pour une élévation de température de 5°, une perte de 0,01 $^0/_{00}$ d'or. J'ai réussi, à l'aide de l'élément de platine-rhodium de Heraeus et du galvanomètre de Keiser et Schmidt, à maintenir une température constante pendant toute l'opération et à obtenir ainsi des résultats conformes à ceux que fournit l'analyse. Pour l'or chimiquement pur, il faut chauffer à 960° C. ; l'or moins fin exige 950-960°, et l'or contenant de petites quantités de platine 1000-1010°. L'or ductile à 973 millièmes, contenant de l'argent et du cuivre, nécessite à peu près la même température que l'or chimiquement pur. L'or monétaire, avec 100 parties de cuivre pour 900 parties d'or pur, doit être chauffé à 920-930°, tandis que, pour l'or à 720 millièmes, contenant de l'argent et du cuivre, une température de 900° est déjà trop élevée.

Lorsqu'on n'a pas à sa disposition un bon pyromètre, on peut se servir d'alliages qui fondent à des températures différant de 20-25° et qui représentent les températures de 850-1050°. La Fransfurter Scheideanstalt prépare ces alliages. On obtient alors des résultats très satisfaisants, ne différant pas de plus de 0,02 $^0/_0$, soit 0,2 $^0/_{00}$. En ce qui concerne les questions 2 et 3, les écarts constatés, 0,0-0,2 $^0/_{00}$, sont fort minimes et la coupellation peut continuer à servir de base aux transactions commerciales.

Les résultats obtenus par la méthode de Bock sont un peu plus forts, soit 0,2 $^0/_{00}$. Quoique l'ancienne méthode soit suffisamment exacte, le procédé de Bock peut, dans certains cas, être employé avec grand avantage, surtout là où il y a lieu de faire de nombreuses analyses d'une seule et même substance. Ce procédé demande moins d'habileté, de la part de l'opérateur, que la coupellation, et la température n'y joue aucun rôle. Malheureusement, il n'est applicable, jusqu'ici, qu'à l'or monétaire.

Sur le dosage de l'acide borique dans la boracite, par M. le Dr Rudolf Schwartz (*Chemiker Zeitung* 1899, p. 497).

La désagrégation de la boracite est effectuée de la manière suivante : 1 à 2 grammes de substance, bien finement pulvérisée, sont arrosés de 5 à 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (à 1,124) et de

(1) *Chemiker Zeitung.*, 1897, p. 973 et 1898, p. 358. — (2) *Metallurgy of Gold*, 1896, p. 441.

100 centimètres cubes d'eau environ, et chauffés, pendant vingt à trente minutes, au bain-marie et au réfrigérant à reflux, ou bien abandonnés au repos, pendant plusieurs heures. On filtre, lave bien et neutralise exactement à l'aide d'une solution N/5 de soude, en présence de deux ou trois gouttes de méthylorange. La liqueur ainsi obtenue est versée dans un ballon jaugé de 100 c. c. ou de 200 centimètres cubes ; on complète le volume, prélève 50 centimètres cubes = 0,2, — 0,4 gr. de matière, on dilue à 150-200 centimètres cubes et titre au moyen d'une solution N/5 de soude, en présence de phénolphtaléine. Pour saisir facilement le terme du titrage, la production de la coloration rouge, il faut qu'il y ait 50-60 % de glycérine en présence. Celle-ci doit évidemment être parfaitement neutre, ou bien neutralisée, s'il y a lieu.

Méthode volumétrique pour le dosage de l'acide borique, par Louis Cleveland Jones (*Chem. News*. 1899, p. 65.

On rend la solution borique nettement acide au tournesol au moyen d'acide chlorhydrique et on ajoute 5 % d'une solution à 10 % de chlorure de baryum.

On a mélangé à part dans un bécherglas

10 % d'une solution d'iodure de potassium à 25 %
10 » » saturée d'iodate de potassium
Un peu d'empois d'amidon.

On ajoute à ce mélange quelques gouttes d'hyposulfite de soude pour faire disparaître la coloration qui s'y produit ordinairement.

Pour voir si tout l'acide borique de la solution à analyser a été mis en liberté, on porte avec un agitateur une goutte du mélange $KI + KIO^3$ dans cette solution ; il doit, dans ce cas, se produire une coloration bleue. Si, d'autre part, l'excès d'acide chlorhydrique est trop grand, il faut neutraliser partiellement par la soude de manière à n'avoir à employer que la quantité de mélange indiquée ci-dessus.

Quand l'iode a été ainsi mis en liberté, on ajoute de l'hyposulfite de soude jusqu'à décoloration, puis quelques gouttes de solution de phénolphtaléine, et l'on verse de la soude $\frac{N}{5}$ environ, jusqu'à forte coloration rouge. A ce moment, si l'on ajoute une pincée de mannite (1 à 2 grammes) la coloration doit disparaître et l'on continue à verser de la solution alcaline jusqu'à l'obtention d'une forte coloration qui ne doit pas disparaître quand on ajoute un excès de mannite.

Il est à remarquer que la combinaison boro-mannitée met en liberté de l'iode par l'addition du mélange $KI + KIO^3$ et l'on pourrait songer à mettre cette propriété à profit pour effectuer le titrage sans employer la phénolphtaléine, mais la séparation de l'iode n'étant ni rapide, ni totale, il est préférable d'opérer comme il a été dit. D'ailleurs l'auteur a établi que quand on avait soin d'ajouter un excès d'alcali avant l'addition de la mannite et que l'on terminait le titrage sitôt après cette addition, il n'y avait pas séparation d'iode et par conséquent la fin du titrage était facile à préciser.

Le calcul est basé sur la réaction suivante dont le résultat est la formation d'un métaborate.

$$B^2O^3 + 2NaOH = 2NaOBO + H^2O.$$

Les meilleurs résultats et les indications les plus nettes sont obtenus en solution froide dont le volume ne dépasse pas 50 c. c.

S'il y a des sels ammoniacaux en présence, on doit les éliminer au préalable pour un alcali. L'auteur a vérifié que l'acide silicique des silicates éventuels n'avait pas d'action sur le titrage et que l'influence de l'acide fluorhydrique est annulée par le chlorure de baryum ajouté dès le début de l'expérience.

Sur la volatilisation des chlorures de fer et son application à la séparation du fer et de l'alumine, par F. A. Gooch et F. S. Havens (*Chem. News*, 39).

Les auteurs, reprenant les expériences anciennes de Sainte-Claire-Deville et celles beaucoup plus récentes de Moyer relatives à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le peroxyde de fer (1), ont établi qu'en soumettant ce dernier corps à l'action d'un courant relativement lent d'acide chlorhydrique sec et en élevant la température progressivement jusque vers 200°, on ne parvenait pas à volatiliser tout le fer. La réaction semble se produire en deux phases : il y aurait volatilisation de chlorure ferrique et formation d'un oxychlorure qu'un excès d'acide chlorhydrique convertirait en chlorure ferreux ne distillant même pas à 500°. Les auteurs ont reconnu, au contraire, qu'en faisant passer un courant rapide de gaz chlorhydrique sec sur l'oxyde ferrique porté au préalable à 450 ou 500°, on peut arriver à volatiliser tout le fer à l'état d'un mélange de chlorure ferreux et ferrique. Ayant attribué le fait de la formation de chlorure ferreux à la dissociation momentanée du chlorure ferrique formé d'abord, les auteurs ont pensé que le chlore empêcherait cette dissociation et, en effet, en ajoutant un peu de bioxyde de manganèse au mélange d'acide sulfurique, de sel marin et d'acide chlorhydrique concentré destiné à produire le gaz chlorhydrique, ils ont réussi à volatiliser tout le fer entre 180 et 200°.

La séparation des oxydes de fer et d'aluminium se fait facilement par l'un quelconque de ces deux procédés, et d'une manière si complète que l'alumine restant comme résidu, traitée par le carbonate de soude sec au rouge, puis par l'acide chlorhydrique, ne donne pas la réaction du fer avec le sulfocyanure. Les auteurs accordent cependant la préférence au second moyen qui permet d'opérer à plus basse température ; l'opération est plus facile à régler et offre moins de chances de perte.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, octobre 1899, p. 754.

Dosage du fer à l'état ferrique au moyen de l'hyposulfite de soude, par J. T. Norton (*Chem. News.*, 1899, p. 89).

Dès 1859, Scherer avait proposé cette méthode, basée sur la réaction suivante :

$$Fe^2Cl^6 + 2Na^2S^2O^3 = 2FeCl^2 + Na^2S^4O^6 + 2NaCl.$$

mais les résultats n'avaient pas été satisfaisants. Plusieurs savants ont essayé de modifier les détails de la méthode, soit en neutralisant les solutions acides par l'acétate de soude, soit en ajoutant une petite quantité de sel cuprique que l'on croyait avantageux en ce qu'il accélérait la réaction. L'auteur, ayant étudié les conditions les plus favorables de dilution et d'acidité, s'est arrêté à la marche suivante :

On dissout une quantité d'oxyde ferrique ne dépassant pas 0,2 gr. dans l'acide chlorhydrique, on évapore à consistance pâteuse, on étend à 800 cc. environ avec de l'eau fraîchement bouillie froide, on ajoute une goutte de sulfocyanure de potassium et on verse 50 cc. de solution $\frac{N}{10}$ environ d'hyposulfite, on laisse le liquide en repos jusqu'à décoloration, on détermine alors l'excès d'hyposulfite au moyen d'une solution $\frac{N}{10}$ d'iode et d'empois d'amidon.

Si l'on voulait doser des quantités d'oxyde ferrique supérieures à 0,2 gr., il faudrait avoir soin de s'arranger de façon à avoir toujours pour chaque 0,1 gr. de fer 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique et 400 centimètres cubes d'eau. Une plus grande quantité d'acide pourrait occasionner la décomposition partielle de l'hyposulfite, tandis qu'avec une dilution plus forte l'action de ce sel serait incomplète. L'excès d'hyposulfite employé ne doit pas être inférieur à 15 centimètres cubes de solution $\frac{N}{10}$.

Dosage du carbone dans le fer et l'acier sans appareil de combustion, par G. T. Dougherty (*Chem. News.*, 1899, p. 121).

Graphite. — On dissout 1 gramme de fonte dans 60 centimètres cubes d'acide nitrique de D = 1,135, on chauffe à une douce chaleur jusqu'à dissolution complète et l'on fait bouillir quelques minutes pour dissoudre tout le carbone combiné. On doit éviter d'employer un acide nitrique plus concentré que celui indiqué, et aussi d'évaporer outre mesure, de façon à ne pas gélatiniser la silice. Dans un creuset de Gooch taré avec ses accessoires, on met un disque de papier exempt de cendres de la grandeur d'une pièce de 10 centimes et on pèse de nouveau.

On ajuste le creuset sur la fiole à filtration reliée à la trompe, on ajoute un peu d'eau de façon à faire adhérer le papier au fond du creuset, puis on filtre la solution ; on lave cinq fois avec de l'acide nitrique chaud à 10 % et deux fois avec de l'eau chaude, opérations qui ne demandent pas plus de 5 à 10 minutes avec une bonne succion.

On dessèche le creuset et son contenu à 115-120° sous un bécherglas percé d'une ouverture au fond pour laisser passer un thermomètre, et que l'on pose renversé sur une plaque chaude, le thermomètre touchant la plaque. Ce moyen, grâce sans doute au courant d'air, est très rapide.

L'augmentation (a) du poids du creuset et du disque de papier représente le poids du graphite et des autres résidus insolubles (silice, acide titanique, etc.). On brûle ensuite le graphite sur un bon brûleur de Bunsen et on pèse après refroidissement ; l'augmentation (b) de poids relativement à la tare du creuset seul représente le résidu siliceux, la différence ($a - b = c$) indique le graphite, car on peut admettre que l'eau d'hydratation du résidu, éliminée au rouge, n'a pas d'influence sensible sur le résultat. Les avantages de l'emploi des disques de papier sont dus, d'une part à la constance de leur poids, et d'autre part à la facilité avec laquelle se fait la combustion du graphite, contrairement à ce qui se passe avec des tampons d'amiante qui ne touchent généralement pas les bords rouges du creuset.

Carbone combiné. — *Première méthode.* — La méthode colorimétrique bien connue peut être appliquée avec une sécurité suffisante, pourvu que l'on prenne comme types de comparaison des échantillons ayant une teneur en carbone combiné voisine de celle du produit à examiner, c'est-à-dire que l'on ne comparera pas, par exemple, des fontes truitées avec un type de fer doux. A moins qu'il ne s'agisse de produits très riches en carbone combiné, pour lesquels la méthode n'est pas très exacte, il est généralement plus commode d'employer des types d'acier (le type à C = 0,3 % est très commode) parce que le carbone y est réparti d'une manière régulière.

Dans le cas de faibles teneurs, la coloration observée à la chambre noire derrière une lame de verre à la lumière naturelle ou artificielle étant verdâtre, et par conséquent difficile à comparer, l'auteur recommande d'employer, au lieu de lame de verre, une mince lame de porcelaine derrière laquelle se trouve une lampe électrique.

Deuxième méthode. — D'une application plus générale, et comparable à la méthode de combustion quant aux résultats : On met dans un bécherglas de 1 à 2 grammes de copeaux du fer à examiner, puis 60 ou 100 centimètres cubes d'une solution légèrement chaude, à 33 % de chlorure double de cuivre et de potassium acidulée avec 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, on agite fréquemment pour dissoudre le cuivre déplacé. Comme pour le graphite, on tare un creuset de Gooch seul, puis avec un disque de papier à filtrer, on humecte celui-ci avec de l'eau pour le faire adhérer au fond, et on filtre par succion la solution de fer dans le sel de cuivre, on lave deux fois avec une solution chaude d'acide chlorhydrique au 1/3, deux fois avec de l'eau chaude, quatre fois avec de l'acide nitrique chaud de D = 1,135 pour dissoudre le sulfure de cuivre et un peu de cuivre métallique, et enfin deux fois avec de l'eau chaude. On sèche à poids constant sur la plaque chaude sans dépasser 120° C. L'augmentation de poids du creuset et du papier (a') représente la somme du poids du graphite, des composés organiques, du résidu siliceux insoluble et quelquefois d'un peu d'oxyde de cuivre. On brûle le graphite et les composés organiques et l'on pèse de nouveau : soit (b') l'augmenta-

tion de poids du creuset seul, qui représente les résidus fixes. Retranchant (b') de (a'), le reste (c') représente la somme du graphite et des composés organiques. Retranchant maintenant le graphite (rapporté au besoin au même poids de matière) et déterminé comme il a été dit plus haut, du chiffre (c'), on obtient alors le poids des matières organiques qui doit être multiplié par 0,675 pour donner le poids de carbone pur, l'auteur ayant constaté que le résidu insoluble dans le sel cuivrique, et que l'on croyait formé de carbone pur, ne contient en réalité que 67,5 % en moyenne de ce corps.

Dans le cas où on aurait affaire à des ferro-manganèses, il faudrait remplacer le disque de papier dont il a été question par un tampon d'amiante, parce que le creuset de platine pourrait être attaqué par le cuivre provenant de la réduction, par le papier, des composés de ce métal énergiquement retenus avec le carbone, à moins toutefois que l'on fasse passer un courant d'oxygène pendant la calcination. De plus, dans ce cas, le coefficient du carbone des matières organiques est sensiblement égal à 0,80.

Dosage du silicium dans le ferro-chrome et de la silice dans les minerais de chrome, par G. Tate (*Chemical News*, 1899, p. 235).

On fond 1 à 2 grammes de ferro-chrome ou de minerai de chrome avec 5 à 10 grammes de peroxyde de sodium dans un creuset de nickel. Après refroidissement, on plonge le creuset et son contenu dans une capsule de nickel contenant de l'eau distillée. Le liquide alcalin ainsi obtenu renferme du chromate et du silicate de soude ; il tient, en outre, en suspension, des oxydes de fer et de nickel. On le traite par l'acide chlorhydrique en quantité insuffisante pour neutraliser tout l'alcali et l'on évapore à sec dans la capsule de nickel. Le résidu est détaché le mieux possible des bords de la capsule et rassemblé au fond. On y ajoute 40 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et pur. Il se dégage des vapeurs d'acide chlorhydrique et d'acide chlorochromique que l'on chasse complètement en chauffant avec précaution. On élève graduellement la température jusqu'à l'apparition des fumées blanches, de manière à déshydrater complètement la silice. Après refroidissement, on ajoute lentement de l'eau froide.

Pour éviter une attaque exagérée du récipient de nickel, le liquide trouble est transvasé dans une capsule de porcelaine. Après avoir étendu à 250 centimètres cubes on fait bouillir pendant quinze à trente minutes, c'est-à-dire jusqu'à ce que les sulfates se soient dissous en totalité. La silice est filtrée, lavée, calcinée dans un creuset de platine, et pesée.

Si l'opération a été très bien conduite, la silice doit être blanche. En réalité, elle est presque toujours colorée par quelques milligrammes d'oxydes métalliques. Dans ce cas, il est donc préférable de déterminer exactement la silice par perte de poids en chauffant le produit de la première calcination avec de l'acide fluorhydrique et une goutte d'acide sulfurique, puis calcinant de nouveau.

Des essais répétés de cette méthode ont montré que, par l'action de l'acide sulfurique sur le produit de la fusion, on peut volatiliser 90 à 95 % du chrome Cette élimination du chrome permet d'éviter que la silice soit souillée par des sels basiques de ce métal.

Les résultats sont très concordants et paraissent exacts.

Dosage volumétrique du soufre dans la fonte, l'acier, etc., par J. Thill (*Zeits. anal. Chem.*, XXXVIII, p. 342).

Le soufre est dégagé à l'état d'hydrogène sulfuré, en attaquant le métal par l'acide chlorhydrique dans l'appareil à dégagement bien connu. Le gaz est reçu dans 25 centimètres cubes de solution décinormale d'acide arsénieux additionnés de 50 centimètres cubes d'une solution saturée à froid de bicarbonate de soude. Il faut veiller à ce que le gaz ne se dégage pas trop rapidement.

Lorsque l'attaque est achevée, on chasse le gaz qui remplit encore l'appareil au moyen d'un courant d'acide carbonique, et l'on prolonge ce courant d'acide carbonique jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique qu'il entraîne avec lui ait neutralisé la solution alcaline et précipité la presque totalité du trisulfure d'arsenic. Cette opération exige de huit à dix minutes.

On ajoute alors quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on complète à 500 centimètres cubes avec de l'eau distillée et l'on filtre. On recueille le liquide de filtration dans un verre de Bohême sec, et l'on en prélève 100 centimètres cubes que l'on titre à l'iode N/50 après addition d'amidon et d'une quantité suffisante de carbonate d'ammoniaque pour rendre la liqueur alcaline. Du nombre de centimètres cubes d'iode employés on retranche le nombre de centimètres cubes exigé par 25 centimètres cubes de la solution décinormale d'acide arsénieux. La différence correspond à l'hydrogène sulfuré dégagé. Ce résultat, multiplié par 0,0024045, donne le soufre contenu dans l'échantillon.

Nouvelle méthode volumétrique de détermination du magnésium, par Richard K. Meade (*The Journ. of the Amer. Chem. Soc.*, 1899, p. 746).

La solution, qui ne doit pas renfermer un trop grand excès de chlorure ou d'oxalate de magnésium, est versée dans une grande fiole conique. On ajoute une quantité d'ammoniaque concentrée égale au tiers du volume de la liqueur, puis 50 centimètres cubes d'une solution d'arséniate de soude à 10 %. On bouche la fiole et on l'agite avec soin pendant dix minutes. On laisse le précipité se déposer un peu, on décante, et on lave le précipité avec un mélange de 3 parties d'eau et de 1 partie d'ammoniaque concentrée, jusqu'à ce que la liqueur de filtration ne contienne plus d'arsenic. Il faut, cependant, veiller à ne pas employer un trop grand excès de liquide de lavage.

On dissout le précipité dans de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, et on laisse couler l'acide de filtration dans la fiole qui a servi à la précipitation. On lave le filtre à l'acide dilué jusqu'à ce que le liquide de filtration occupe 75 à 100 centimètres cubes. On refroidit, on ajoute 3 à 5 grammes d'iodure de potassium exempt d'iodate, et l'on ajoute goutte à goutte, au moyen d'une burette graduée, une solution titrée d'hyposulfite, jusqu'à ce que la coloration rouge, due à l'iode mis en liberté, fasse place à une coloration jaune paille. On ajoute alors de l'amidon, et l'on termine le titrage jusqu'à disparition de la couleur bleue.

On peut encore ajouter d'un coup un excès d'hyposulfite de soude, puis de l'amidon, et titrer à l'iode jusqu'à coloration bleue.

Le titre de la solution d'hyposulfite est établi au moyen d'une solution titrée d'arséniate de soude. Celle-ci est préparée en dissolvant 12,29 gr. d'acide arsénieux pur dans l'acide nitrique. On évapore à sec au bain-marie, on reprend par l'eau, neutralise avec du carbonate de soude et étend à 1 litre. Chaque centimètre cube de cette solution équivaut à 0,005 gr. de magnésie.

Les résultats que m'a fournis cette méthode sont résumés dans le tableau suivant :

Echantillons	Méthode gravimétrique MgO °/₀	Méthode volumétrique	
		Hyposulfite employé centimètres cubes	MgO °/₀
Dolomie	21,78	43,3	21,65
Dolomie		43,4	21,70
Calcaire	9,16	18,2	9,10
Calcaire		18,2	9,10
Scorie	18,42	32,6	16,30
Scorie		32,5	16,25
Ciment Portland	2,57	5,1	2,55
Ciment naturel	11,03	22	11
Ciment naturel		22,2	11

Dosage du soufre dans les asphaltes et bitumes, par S. F. et H. E. Peckham (*The Journ. of the Amer. Chem. Soc.*, 1899, p. 772).

On opère sur un poids d'échantillon représentant environ 0,5 gr. de bitume.

L'échantillon est mélangé intimement avec 15 grammes de carbonate de soude pur et sec et 15 gr. de nitrate de potasse. On commence par broyer ensemble ces deux sels dans un mortier en porcelaine ; puis, les deux tiers du mélange sont mis à part sur une feuille de papier glacé. L'échantillon est mélangé au mortier avec le reste, puis placé sur une autre feuille de papier. On rince le mortier avec le fondant mis à part, puis on fait le mélange définitif sur une feuille de papier.

Le mélange est introduit, par petites portions, dans un creuset de platine chauffé au rouge sombre. Il est inutile de chauffer au chalumeau, car la masse est en fusion tranquille lorsque la dernière portion a été ajoutée. Un grand excès de fondant diminue la violence de la combustion, et supprime les pertes par projection.

On place le creuset et son contenu dans un verre de Bohême rempli d'eau et l'on abandonne le tout dans un lieu chaud pendant une nuit. La dissolution est alors complète. On lave le creuset et l'on acidifie le liquide par l'acide chlorhydrique. La solution est évaporée à sec au bain-marie ; on déshydrate la silice, on humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique, on reprend par l'eau et filtre la silice que l'on pèse après calcination.

La solution est rendue alcaline par l'ammoniaque ; on fait bouillir pour chasser l'excès d'alcali et l'on pèse le précipité d'oxyde de fer et d'alumine après filtration et calcination. Le fer peut être titré sur une portion de ce précipité, et l'alumine déterminée par différence.

La solution, débarrassée de silice, de fer, d'alumine et de chaux, est portée à l'ébullition, acidulée par l'acide chlorhydrique et précipitée par le chlorure de baryum. Du poids de sulfate de baryte obtenu on déduit la teneur en soufre.

Nouvelle méthode de détermination de l'acide nitrique, par J. F. Pool (*Nederl Tydsch. Pharm.*, XI, 171).

La méthode suivante donne, d'après l'auteur, des résultats exacts pour la détermination de l'acide nitrique dans les eaux potables, les engrais, etc.

L'échantillon est évaporé à sec dans une fiole d'Erlenmeyer avec un excès de chlorure de sodium. La masse sèche est décomposée par l'acide sulfurique dans une atmosphère d'acide carbonique, le mélange est étendu d'eau et le chlore est chassé par ébullition. Les vapeurs qui se dégagent sont recueillies dans une solution d'iodure de potassium, et l'iode mis en liberté est déterminé par titrage.

En opérant, comme il a été dit, dans une atmosphère d'acide carbonique, le bioxyde d'azote mis en liberté d'après l'équation

$$6HCl + 2HAzO^3 = 2AzO + 4H^2O + 3Cl^2,$$

n'est pas transformé, par oxydation, en produits susceptibles de mettre également de l'iode en liberté en passant dans la solution d'iodure de potassium.

Estimation des persulfates, par G. H. Mondolfo (*Chem. Zeit.*, XXIII, p. 699).

La méthode consiste à décomposer le persulfate au moyen de l'iodure de potassium, et à titrer l'iode mis en liberté au moyen de l'hyposulfite.

On dissout 2 à 3 grammes de l'échantillon dans 100 centimètres cubes d'eau. On traite 10 centimètres cubes de cette solution par un excès d'iodure de potassium (0,25 à 0,50 gr.) et l'on chauffe pendant dix minutes à 60°-80°C. L'iode est alors titré avec une solution décinormale d'hyposulfite, en employant l'amidon comme indicateur vers la fin de la réaction.

La teneur en persulfate est calculée d'après l'équation.

$$M'SO^4 + KI = M'KSO^4 + I.$$

Un c. c. de la solution d'hyposulfite correspond à 0,114 gr. de AzH^4SO^4 et à 0,0135 gr. KSO^4.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 6 novembre. — Recherches sur les diamines. Diéthylène diamine (pipérazine). Note de M. Berthelot.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur la diéthylène diamine hydratée fusible à 44°, il passe d'abord de l'eau, puis une solution concentrée de l'alcali (à 120° C.), entre 125 et 130° l'hydrate passe en abondance, et de 130 à 135 c'est la base anhydre qui distille ; cette base fond à 104° C. L'hydrate cristallisé a pour formule $C^4H^{10}Az^2,6H^2O$.

La chaleur de formation de la diéthylène diamine à partir des éléments est de 16,6 cal. Elle est le double de celle de la pipérazine. Il résulte donc de là que l'addition de C^2H^2 a lieu ici avec dégagement de chaleur. Ce phénomène contraste avec les absorptions de chaleur constatées d'ordinaire dans les combinaisons pyrogénées simples, où il y a, comme ici, accroissement du nombre de molécules. La différence est due évidemment à la condensation du carbone, survenue lors de la transformation de l'éthylène diamine en pipérazine.

L'étude thermique du chlorhydrate de pipérazine montre que cette base est plus faible que l'éthylène diamine.

— Sur quelques caractères des diamines tirés de leur neutralisation. Note de M. Berthelot.

Cette note a pour but de montrer que l'on peut, avec le méthylorange et la phtaléine, caractériser aussi bien qu'avec les données thermo-chimiques la différence de basicité des deux fonctions amines des diamines. Le méthylorange indique les deux basicités, tandis que la phtaléine n'en donne qu'une. Il suffit, pour cela, de dissoudre la base dans un excès d'acide chlorhydrique de titre connu et de saturer cet excès par de la potasse, jusqu'au virage en rouge de la phtaléine et en jaune du méthylorange.

— Préparation et dosage du glycogène. Note de M. Armand Gautier.

On opère de la façon suivante : La matière brute est grossièrement divisée, lorsqu'elle n'est pas liquide, et jetée dans une fois et demie son poids d'eau bouillante. Après 15 minutes, on l'en retire et on la broie finement. La pulpe est mise à bouillir dans la même eau durant 30 à 40 minutes. On jette le tout sur une toile, on exprime et l'on épuise la partie solide avec de nouvelle eau jusqu'à ce que la liqueur qui filtre ne se colore plus en brun ni en violet par l'eau iodée. Deux à trois titres d'eau suffisent pour épuiser 500 grammes de foie. La liqueur neutralisée et grossièrement filtrée est concentrée rapidement de près de moitié à l'ébullition. On en sépare alors la dixième partie que l'on triture avec de l'acétate de mercure neutre, mélangé d'acétate neutre de potasse. On ajoute, en agitant le magma ainsi obtenu au reste de la liqueur et l'on s'assure, sur une petite portion qu'on filtre, si une solution d'acétate de mercure ne précipite plus nettement, même après dix à quinze minutes, ou s'il est nécessaire d'ajouter encore un peu de ce réactif. En général, 20 à 25 grammes d'acétate suffisent par litre de bouillon de foie. On laisse douze heures au moins en contact à 18° ou 20°, en agitant souvent, puis on filtre, ou mieux on centrifuge. Le précipité est épuisé avec un peu d'une solution d'acétate mercurique à 1 %. On acidule franchement la liqueur avec de l'acide acétique et on la verse en agitant dans son volume d'alcool à 85° de l'alcoomètre centésimal. On lave longuement le précipité avec de l'alcool à 33° centésimaux acidulé d'acide acétique. Pour plus de sûreté on reprécipite le glycogène brut que l'on a redissous dans l'eau à 70°-80° C., et la solution, filtrée ou centrifugée, acidulée à 5 % d'acide acétique et mêlée à 20 % de sel marin, est portée à l'ébullition, presque neutralisée après refroidissement et reprécipitée de nouveau par de l'alcool. Dès que la liqueur arrive à contenir 36 volumes d'alcool réel pour 100, il ne se dissout plus de glycogène, s'il y a en présence une trace de sel. Après cette seconde précipitation, on lave le glycogène à l'alcool à 40° C., tant qu'il contient une trace de mercure, puis à 90°C., enfin à l'alcool mêlé de son demi-volume d'éther ; finalement, on le met sécher à l'air sec ou dans le vide. Ce procédé peut servir de moyen de dosage, à la condition de substituer le centrifuge au filtre.

— Sur le tracé des freins hydrauliques. Note de M. Vallier.

— M. Firmin Larroque soumet au jugement de l'Académie une Note « Sur la mesure de l'intensité des impressions sonores ».

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un ouvrage de M. Willard Gibbs, intitulé : « Equilibre des systèmes chimiques », traduit par M. Le Châtelier.

— Sur la masse du décimètre cube d'eau. Note de MM. Fabry, Macé de Lépinay et Perot.

— Enregistrement microphonique de la marche des chronomètres. Note de M. Alphonse Berget.

— Sur la radio-activité provoquée par les rayons de Becquerel. Note de M. et Mme Curie.

Il résulte de cette note que l'on ne sait si la radio-activité, en apparence spontanée, n'est pas, pour certaines substances, un effet induit.

— M. Becquerel fait remarquer que le phénomène observé par M. et Mme Curie semble devoir être rapproché de celui qu'il a signalé il y a plusieurs mois, et qui apparaissait comme une fluorescence invisible sans qu'on ait aucun renseignement sur sa durée.

— Sur le spectre du radium. Note de M. Eug. Demarçay.

— Reproduction électrique des figures de Savart, obtenues à l'aide de lames liquides. Note de M. P. de Heen.

— Transformation du styrolène en métastyrolène, sous l'influence de la lumière. Note de M. G. Lemoine.

Les expériences sur le styrolène montrent que le rôle principal de la lumière sur ce corps est d'accélérer une transformation *exothermique* qui serait produite dans l'obscurité à la même température, mais beaucoup plus lentement.

— Sur le bioxyde de molybdène. Note de M. Guichard.

Les conclusions de cette note sont que l'on ne connait pas d'autre oxyde de molybdène anhydre intermédiaire entre les oxydes MoO^2 et MoO^3, que celui qui provient de la déshydratation de l'oxyde bleu hydraté, si toutefois cette déshydratation peut être effectuée sans peroxydation.

— Sur le rhamninose. Note de MM. Charles et Georges Tanret.

En soumettant à l'action du ferment isolé de la graine de Perse par MM. Liebermann et Hörnemann, Marschall, Ward et Y-Dunlop, et précipitant une macération de cette graine par l'alcool, la xanthorhamnine, on obtient un nouveau saccharose, le rhamninose. On opère de la façon suivante : A une dissolution aqueuse de xanthorhamnine à 1/15, on ajoute 1 partie d'alcool pour 100 parties de glucoside et l'on chauffe à 45°-70°. Au bout de très peu de temps, un précipité verdâtre commence à se former. Quand il cesse d'augmenter, ce qui a lieu au bout de 48 heures à la température de 45° et de 24 heures à celle de 70° C., qui est la température optima du rhamninose, la liqueur est filtrée, évaporée à consistance de sirop et épuisée par l'éther acétique bouillant, jusqu'à ce que celui-ci ait enlevé avec la xanthorhamnine inattaquée, ses produits de dédoublement solubles et ne se colore plus sensiblement en noir par le perchlorure de fer. La solution est alors traitée par le noir animal jusqu'à décoloration complète, évaporée et reprise par l'alcool à 95° bouillant. Après refroidissement, on filtre de nouveau et l'on évapore à siccité. Le résidu ainsi obtenu constitue le *rhamninose*. Ce sucre a pour formule $C^{18}H^{32}O^{14}$. Sous l'influence des alcalis étendus, il donne deux molécules de rhamnose et une molécule de galactose

$$C^{18}H^{32}O^{14} + 2H^2O + 2C^6H^{12}O^5 + C^6H^{12}O^6.$$

C'est un saccharotriose. Il est soluble dans l'eau, l'alcool fort, mais moins soluble dans l'acide acétique et insoluble dans l'acétone et l'éther acétique. Sa saveur est légèrement sucrée. Ce sucre est lévogyre $\alpha_0 = -41°$. Il se ramollit vers 135° et fend à 140° en se décomposant lentement. Le rhaminose réduit la liqueur de Fehling comme le ferait 1/3 de son poids de glucose. Il ne fermente pas sous l'influence de la levure de bière et si l'on additionne sa solution de glucose, celui-ci fermente seul. Il est également insensible à la levure qui a produit la fermentation d'un mélange de glucose et de galactose. L'invertine, l'émulsine et les diastases de l'aspergillus sont sans action sur lui. Il ne donne pas d'osazone ou d'hydrazone insoluble par l'acétate ou par la phénylhydrazine libre. Le dédoublement du rhamninose en rhamnose et galactose par les acides étendus, est assez lent. Traité par l'amalgame de sodium, ce saccharose donne un nouveau sucre non réducteur, la *rhamninite* $C^{18}H^{34}O^{14}$ lévogyre $\alpha_0 = -57°$ qui, par hydrolyse, donne du rhamnose ou de la dulcite. La dulcite donne, par l'acide nitrique, de l'acide mucique, accompagné d'acide galactonique ; avec le brome il donne l'acide rhamnotionique $C^{18}H^{32}O^{15}$ qui est au rhamninose ce que l'acide lactobionique est au lactose. Ce nouvel acide, chauffé avec de l'acide sulfurique à 2,5 $^0/_0$, donne deux molécules de rhamnose et une molécule d'acide galactonique.

— Recherches sur le développement progressif de l'essence de bergamote. Note de M. E. Charabot.

La période active de formation du linalol dans l'essence de bergamote est celle qui correspond au développement du fruit, l'éthérification accompagnée de déshydratation de cet alcool terpénique s'effectuant surtout pendant la maturation.

— Sur une maladie nouvelle des œillets. Note de M. Mangin.

Cette maladie est caractérisée par la teinte jaune et le flétrissement des feuilles ; si on arrache les plantes, on constate que les racines sont saines, mais que la base de la tige est dans un état de décomposition plus ou moins avancé ; souvent, au moment de l'arrachage, la plante se brise au niveau du sol par suite de la pourriture qui a envahi le collet. Cette maladie est constitutionnelle et est produite par un cryptogame qui ne correspond à aucune des espèces décrites dans les maladies étudiées jusqu'ici. Elle ne présente pas un caractère infectieux, elle paraît transmise par le bouturage. Pour reconnaître les branches saines pour boutures, le procédé suivant paraît le meilleur. On dispose les boutures préparées pour la plantation côte à côte et fixées dans les trous d'une mince planchette ou d'une feuille de zinc, que l'on dispose au-dessus d'un vase plat renfermant un peu d'eau, de manière que la section des boutures soit à 2 centimètres ou 3 centimètres au-dessus de la surface de l'eau. Au bout de 24 heures, à la température de 15° C., les sections des branches malades sont couvertes d'un duvet blanc sortant de tout ou partie de la surface du bois, tandis que les surfaces des branches saines sont intactes. On jette les branches malades, ou mieux on les brûle. Quant aux branches saines, on les trempe aussitôt après le triage, par leur extrémité coupée ou avivée, soit dans une solution de sulfate de cuivre à 1 gramme ou 2 grammes par litre, soit dans une solution contenant par litre 15 gr. de naphtol β et 45 grammes de savon, cette opération ayant pour but de tuer les spores qui auraient été accidentellement transportées sur les parties saines.

— Sur l'état actuel des volcans de l'Europe méridionale. Note de M. Matteucci.

— Sur l'innervation secrétoire du pancréas. Note de MM. Wertheimer et Lepagé.

Séance du 13 novembre. — Observation relative aux recherches sur les diamines, par M. Berthelot.

Il s'agit d'une simple rectification au sujet de l'addition du couple C^2H^2 à des composés, qu'il ne faut pas confondre avec le groupement C^2H^2 qui est celui de l'acétylène et dont l'addition différerait par — 58 cal.

— La maladie des œillets à Antibes. Note de MM. Prillieux et Delacroix.

Cette maladie, déjà étudiée par M. Mangin (voir plus haut), serait due à une espèce nouvelle de champignon, le Fusarium Dianthi.

— Recherches sur l'alcoolisme aigu ; dosage de l'alcool dans le sang et dans les tissus animaux. Note de M. Gréhant.

On a fait pénétrer dans l'estomac des animaux, à l'aide d'une sonde œsophagienne et d'une burette graduée, un volume mesuré d'alcool à 10 %, puis on a fait plusieurs prises de 10 centimètres cubes de sang dans une artère. Chaque échantillon a été injecté dans un ballon récipient uni par un tube réfrigérant avec une pompe à mercure. Deux appareils semblables ont été montés et ont permis d'obtenir rapidement la distillation et la dessiccation du sang.

Le dosage de l'alcool a été fait par le procédé volumétrique au bichromate de potasse dû à M. Nicloux, qui donne des résultats exacts. Les déterminations faites avec cette méthode sont très instructives, elles montrent qu'à partir d'une heure et demie après l'injection dans l'estomac jusqu'à quatre heures après, la proportion d'alcool dans le sang est constante, égale à 0,57 cc. ; la courbe qui représente les résultats offre un long plateau parallèle à la ligne des abscisses ; c'est la période d'ivresse profonde. Aussitôt que la proportion d'alcool baisse dans le sang, quatre heures et demie et cinq heures après l'injection, l'animal fait des efforts continuels pour se relever, mais il retombe sur le sol et ce n'est qu'au bout d'un certain nombre d'heures qu'il est complètement rétabli.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance : 1° Un ouvrage de M. J. B. Bérenger-Feraud ayant pour titre : « Le baron Hippolyte Larrey » ; 2° Un ouvrage de M. André Broca, « Sur la télégraphie sans fils ».

— Sur les congruences de cercles et de sphères qui interviennent dans l'étude des systèmes orthogonaux et des systèmes cycliques. Note de M. Guichard.

— Sur les équations du second ordre à points critiques fixes. Note de M. Painlevé.

— Nouvelle manière de considérer la propagation des vibrations lumineuses à travers la matière. Note de M. G. Sagnac.

— Sur la spectrophotométrie des lumières électriques. Note de M. Fernand Gaud.

— Sur le poids atomique du métal dans le chlorure de baryum radifère. Note de Mme Sklodowska Curie.

Le chlorure de baryum dans lequel on est parvenu, à la suite de fractionnements, à accumuler la substance radifère, possède un poids atomique bien différent de celui du chlorure de baryum exempt de ce corps, ce qui indique bien que la radioactivité est due à une substance nouvelle ; du reste, l'examen spectroscopique concorde avec les indications chimiques.

— Sur la préparation et les propriétés des phosphures de strontium et de baryum cristallisés. Note de M. Jaboin.

On obtient les phosphures de strontium et de baryum en chauffant au four électrique les phosphates correspondants avec du charbon. Leurs compositions répondent aux formules P^2Sr^3 et P^2Ba^3. Ces corps sont très stables ; avec l'eau ils donnent de l'hydrogène phosphoré et des hydrates correspondants.

— Sur le dosage du phosphore dans les composés organiques. Note de M. Ch. Marie.

Ce procédé consiste à détruire les matières phosphorées en les traitant à chaud par un grand excès d'acide nitrique (15 à 20 centimètres cubes pour 1 gramme de matière), et le permanganate de potasse que l'on ajoute jusqu'à ce que la liqueur reste rose ; on ajoute, après refroidissement, de l'azotite de soude en solution au dixième pour décolorer. On évapore l'excès d'acide azotique, puis on précipite par la solution molybdique ajoutée en quantité calculée pour la proportion de phosphore supposée contenue dans la liqueur. On lave bien le précipité jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus de manganèse, puis on le transforme en phosphate ammoniaco-magnésien et on opère pour la fin comme d'habitude.

— Sur de nouveaux composés asymétriques de l'azote obtenus par synthèse et doués du pouvoir rotatoire. Note de MM. W. J. Pope et S. J. Peachey.

On chauffe l'iodure de l'α-benzylphénylallylméthylammonium déjà préparé par M. Wedekind (*Ber.*, t. XXXII, p. 517, 1899), avec une quantité équivalente de dextrocamphorosulfonate d'argent en suspension dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'acétone. On obtient, après séparation de l'iodure d'argent, un mélange cristallin dont on sépare, par cristallisations fractionnées dans le même dissolvant, un dextrocamphorosulfonate peu soluble

$$Az(C^7H^7.C^6H^5.C^3H^5.CH^3).C^{10}H^{15}OSO^3$$

et un second sel plus soluble formé par l'inverse optique du précédent.

Le premier de ces sels possède, en solution dans l'eau, le pouvoir rotatoire

$$M_D = + 208^\circ; \quad \text{le second, } M_D = - 87^\circ$$

L'existence de ces deux composés actifs formés simultanément, et isolés grâce à leurs différences de solubilité, prouve surabondamment que, dans les composés ainsi formés par l'association autour de l'azote de quatre radicaux inactifs différents, le pouvoir rotatoire est bien dû à la disposition asymétrique des radicaux unis à cet élément. La production du pouvoir rotatoire, grâce à l'asymétrie créée autour de l'atome d'azote, est entièrement de M. Le Bel, qui a dû défendre ses conclusions contre les objections de MM. Markwald et von Droste Huelschoff.

— Sur l'absorption de l'iode par les végétaux. Note de M. Bourcet.

L'absorption de l'iode par les végétaux sur lesquels cette recherche a été faite, varie non seulement suivant les familles, mais encore suivant les espèces.

— Sur la morphologie et l'évolution sexuelle d'un Epicaride parasite des Balanes (*Hemioniscus Balani*, Buchholz). Note de MM. Caullery et Mesnil.

— Sur l'hygrométricité des graines. Note de M. L. Maquenne.

Les résultats expérimentaux conduisent à envisager les graines comme de simples corps hygroscopiques. Cependant, l'eau qu'elles renferment intervient-elle d'une manière quelconque dans la conservation de l'énergie vitale et, en particulier, dans les échanges gazeux qui s'accomplissent encore dans la vie ralentie ?

— Sur l'origine de la symétrie dans les corps cristallisés. Note de M. Wallerant.

— Des relations existant entre les actions diurétiques et les propriétés osmotiques des sucres. Note de MM. Hédon et J. Arrout.

D'après cette note, le pouvoir diurétique des sucres croît en raison directe de leur tension osmotique et en raison inverse de leur poids moléculaire. Cependant, des sucres ayant même pression osmotique et même poids moléculaire ne présentent pas le même coefficient diurétique; cela tient vraisemblablement à d'autres facteurs, tels que, par exemple, la structure moléculaire et la fonction chimique.

— Sur la lipase à l'état pathologique. Note de MM. Achard et Clerc.

La lipase est soumise à certaines variations en rapport avec l'état pathologique. La diminution extrême de ce ferment présente une certaine valeur pronostic, et peut être tenue pour un signe de fâcheux augure. Le taux de l'urée semble être indépendant de celui du pouvoir lipasique. D'une façon générale, ce sont les sujets obèses, bien nourris, florissants, qui ont un taux assez élevé, alors que les malades cachectiques, amaigris, ont un taux peu élevé. La lipase que nous ne connaissons que dans le sang mort en dehors de l'organisme, agit-elle au sein des tissus vivants aussi bien qu'*in vitro*.

— Nouvelles expériences relatives à la désinfection antiphylloxérique des plants de vigne. Note de MM. Couanon, Michon et Salomon.

Une immersion dans l'eau chaude à 53° C. pendant cinq minutes est un moyen pratique et économique pour désinfecter les plans de vignes quelconques *racinés* ou *non racinés*. Insectes et œufs sont tués et les plants vivent et végètent normalement.

— M. Ducla adresse une Note « Sur la résolution de l'équation du 3e degré par une nouvelle méthode ».

Séance du 20 novembre. — Note sur les Léonides. Note de M. Lœwy.

— Note sur les observations des étoiles filantes, dites Léonides, faites sous la direction de l'Observatoire de Meudon, par M. J. Janssen.

— Ce que devient un système d'ondes planes latéralement indéfinies dans un milieu transparent isotrope, mais hétérogène formé de couches planes et parallèles. Note de M. J. Boussinesq.

— Action de l'acide fluorhydrique et du fluor sur le verre Note de M. Moissan.

L'acide fluorhydrique gazeux attaque le verre à la température ordinaire. Le fluor bien sec n'attaque pas le verre, mais à condition que ce dernier soit absolument sec et exempt de toute trace de matière organique.

— M. Ad. Carnot fait hommage à l'Académie d'un nouveau Recueil d'analyses des eaux minérales françaises.

— M. Guépin adresse un Mémoire sur : « L'Etiologie générale des maladies de la prostate. »

— M. Germain adresse un Mémoire intitulé : « Théorie de la pression universelle ».

— M. le Ministre de l'Instruction publique invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à la place de Membre Astronome devenue vacante au Bureau des Longitudes, par suite du décès de M. Tisserand.

— Observation de l'essaim des Léonides faite à l'Observatoire de Paris, du 13 au 16 novembre 1899. Note de M. Bigourdan.

— Observation des Léonides à l'Observatoire de Toulouse. Note de M. Baillaud.

— Observation de l'essaim des Léonides. Note de M. Deslandres.

— Observations des nouvelles planètes (EW) et (ER) faites à l'Observatoire d'Alger (équatorial coudé de 0,316 m.). Note de MM. Rambaud et Sy.

— Observations du soleil faites à l'Observatoire de Lyon (équatorial Brunner), pendant le 2e trimestre 1899. Note de M. J. Guillaume.

— Contribution à la théorie de la fonction ξ (s) de Riemann. Note de M. Landau.

— Sur les systèmes isolés simultanés. Note de M. Andrade.

— Théorie nouvelle des phénomènes optiques d'entraînement de l'éther par la matière. Note de M. Lagnac.

— Sur une nouvelle loupe binoculaire. Note de M. E. Berger.

— Effets chimiques produits par les rayons de Becquerel. Note de M. et Mme Curie.

Les rayons émis par les sels de baryum radifères très actifs sont capables de transformer l'oxygène en ozone. Le flacon dans lequel on renferme le sel radifère prend une teinte violette. Quand on fait agir les rayons du radium sur le platino-cyanure de baryum, ce dernier devient jaune, puis brun ; enfin, le chlorure de baryum radioactif donne des cristaux qui deviennent peu à peu roses, la solution de ces cristaux est incolore, et si on la fait cristalliser, elle donne des cristaux incolores au début.

— Déplacement réciproque des métaux. Note de M. Alb. Colson.

L'emploi du vide de Crookes, en éliminant l'action perturbatrice de l'oxygène atmosphérique et des gaz retenus par les corps solides, a permis d'établir que le déplacement direct de l'argent par le mercure est, dans certains cas, une réaction réversible limitée par une tension de vapeur métallique, comme une dissociation hétérogène n'est pas une tension gazeuse. Enfin, ce mode opératoire a montré que le sulfure et l'oxyde de cadmium sont dissociables au-dessous de 600° C. et il a donné la couleur par transparence du cadmium qui, dans ces conditions, est violette, par conséquent, jaune par réflexion.

— Action de l'oxyde nitrique sur la dichlorhydrine chromique. Note de M. Thomas.

Lorsqu'on fait passer un courant de bioxyde d'azote dans de l'acide chlorochromique, il se produi, une vive réaction. Si l'on entraîne au moyen d'un courant d'acide carbonique les vapeurs de CrO^2Cl^2t dans un grand ballon où arrivent des vapeurs de bioxyde d'azote, on obtient un produit brun très avide d'eau et répondant à la formule $Cr^3Cl^5O^7,2AzO^3$.

— Sur le sulfate de méthylène ou méthylal sulfurique. Note de M. Delépine.

Par l'action de l'acide sulfurique fumant à 50 % d'anhydride sur le trioxyméthylène, on obtient un éther du glycol méthylénique répondant à la formule $CH^2 \langle {O \atop O} \rangle SO^2$. C'est une poudre blanche cristalline, inodore, insipide, presque insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther froid, le chloroforme, le benzène froids ou chauds. Son dissolvant est l'acétone qui le dissout mieux à froid qu'à chaud. Il fond mal vers 155°. Les alcalis réagissent peu à froid, mais rapidement vers 60 à 70°. Avec les alcools à la température de 60 à 70° C., il y a production du formal et d'éther sulfurique de l'alcool employé. La chaleur de formation du sulfate de méthylène est de 118,7 cal.

— Sur un mode de synthèse de l'acide parabanique. Note de M. Cazeneuve.

On porte à l'ébullition tranquille 5 parties de carbonate de phényle, le thermomètre plongé dans le thermomètre en fusion marque 240° à 250. On projette dans la masse liquide 1 partie d'oxamide en poudre. Le mélange un peu pâteux se liquéfie bientôt en se colorant légèrement. On maintient l'ébullition vers 240° pendant une demi-heure. La masse refroidie et solidifiée est bouillie avec 500 centimètres cubes d'eau pendant cinq minutes. On laisse refroidir et on filtre. On évapore dans le vide sur l'acide sulfurique et sur la chaux sodée. On obtient d'emblée de petits cristaux blancs offrant tous les caractères de l'acide parabanique. La réaction est exprimée par l'équation :

$$\begin{matrix} CO - AzH^2 \\ | \\ CO - AzH^2 \end{matrix} + CO \langle {OC^6H^5 \atop OC^6H^5} = \begin{matrix} CO - AzH \\ | \\ CO - AzH \end{matrix} \rangle CO + 2C^6H^5.OH.$$

— Sur la variation négative du courant nerveux axial. Note de M. Mendelssohn.

— Des éléments de diagnostic et de pronostic fournis par la cryoscopie des urines. Note de MM. Claude et Balthazard.

— Effets d'une alimentation pauvre en chlorures sur le traitement de l'épilepsie par le bromure de sodium. Note de MM. Richet et Toulouse.

Séance du 27 novembre. — M. le Secrétaire perpétuel rend compte à l'Académie de l'état présent de la Souscription pour élever un monument à Lavoisier. La souscription a été annoncée en 1894; elle a réuni, jusqu'à présent, 93.553 fr. C'est M. Barrias, Membre de l'Institut, qui a bien voulu se charger de l'exécution de la statue et des bas-reliefs. Le monument sera élevé, place de la Madeleine, sur un emplacement voisin de l'ancienne habitation de Lavoisier. L'inauguration aura lieu à l'époque de l'Exposition universelle.

— Propagation dans un milieu transparent hétérogène d'un pinceau latéralement limité de lumière parallèle ; intégration des équations du mouvement, par M. J. Boussinesq.

— Expériences sur la destruction du phylloxéra. Note de M. Laufrey.

Ces expériences ont eu pour but de démontrer l'efficacité de l'acide picrique pour la destruction du phylloxera et autres parasites de la vigne et autres végétaux et arbres fruitiers. On dissout 1 kil. d'acide picrique dans 90 litres d'eau, on en emploie 1 litre par pied de vigne, le prix vaut de 0,04 fr. à 0,05 par litre.

— M. Bailly soumet au jugement de l'Académie un Mémoire sur un appareil volant.

— M. Deiss adresse une Note relative à son procédé d'extraction du caoutchouc. Nous avons publié cette note plus haut (voir page 15 de la présente livraison).

— Observations des Léonides faites en 1899 à l'Observatoire de Lyon. Note de M. J. Guillaume.

— Observations des Léonides faites à l'Observatoire d'Alger le 13-14 et 15 novembre 1899. Note de M. Ch. Trépied.

— Observations des Léonides à Alger. Note de M. Harold Tarry.

— Sur la définition de l'aire d'une surface. Note de M. Lebesgue.

— Sur un nombre de racines d'une équation algébrique comprises à l'intérieur d'une circonférence donnée. Note de M Petrovitch.

— Sur la stabilité de l'équilibre des corps flottants, et, en particulier, d'un navire qui porte un chargement liquide. Note de M. Duhem.

— Sur le rendement de la transmission du son par l'électricité. Note de M. Dussaud.

— Sur l'action chimique des rayons X. Note de M. Villard.

La teinte violette que prend l'ampoule d'un tube de Crookes qui a fonctionné pendant longtemps, est due à l'action des rayons X, ainsi que le prouve la coloration violette qui prend naissance lorsqu'on intercepte les rayons cathodiques au moyen d'une plaque d'aluminium perméable aux rayons X, qu'on peut, à leur tour, intercepter au moyen d'une lame de platine. Là où l'interception a eu lieu avec cette dernière, l'ampoule reste incolore.

— Sur l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'argent et réaction inverse. Note de M. Jouniaux.

Il résulte de cette note que si l'on chauffe à une température fixe du chlorure d'argent dans une atmosphère limitée d'hydrogène, pendant des temps progressivement croissants, on remarque que la proportion d'acide chlorhydrique croît d'abord avec le temps, puis tend vers une certaine limite qui dépend de la température de l'expérience.

L'action de l'acide chlorhydrique sur l'argent est aussi limitée. Au delà de 600°, les limites sont les mêmes, quel que soit le système considéré.

— Sur la camphénylone. Note de MM. Blaise et G. Blanc.

M. W. Jagelki a montré qu'en traitant le camphène par le nitrate de sodium et l'acide acétique, on obtenait un mélange de dérivés azotés. Ceux-ci, chauffés avec de la potasse, donnent une cétone cyclique, la camphénylone, dont l'oxime, déshydraté sous l'influence du chlorure d'acétyle, donne le nitrile camphocéénique ; enfin, l'acide camphocéénique, traité par le permanganate de potassium, donne

un dérivé déhydroxylé, qui, oxydé par l'acide azotique, fournit l'acide αα-diméthyltricarballylique. Il était intéressant d'établir une relation entre l'acide camphocéénique et son isomère, l'acide isolauronolique que l'on obtient en faisant réagir le chlorure d'aluminium sur l'anhydride camphorique. Or, l'expérience démontre que les bases que l'on obtient en réduisant le nitrile camphocéénique sont essentiellement différentes du déhydroaminocampholène et des aminocampholènes α et β. La camphénylone et ses dérivés ne renferment donc plus le noyau triméthylcyclopentanique qui existe dans les corps qui appartiennent à la série du camphre.

— Sur la matière colorante de la digitale. Note de MM. Adrian et Trillat.

Cette matière colorante a été retirée de la *Digitalis lutea* (digitale de Hongrie). On l'obtient en traitant par la benzine le résidu laissé par les eaux-mères après cristallisation de la digitaline obtenue suivant les indications du Codex. On distille la benzine, on traite le résidu par la gazoline, on décante au bout de quelques heures de repos, et enfin on dissout dans l'alcool amylique à chaud qui laisse cristalliser par refroidissement la matière colorante que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool à 90° bouillant. D'après l'analyse et la cryoscopie, cette matière répondrait à la formule $C^{16}H^{12}O^{4}$. Cette formule diffère de celle de la digitoflavone de Fleischer. Cette substance est insoluble dans l'eau, dans les acides minéraux étendus, dans l'éther de pétrole ; elle se dissout à chaud, surtout dans l'alcool, le chloroforme et l'alcool amylique. Les alcalis la dissolvent avec une belle coloration rouge. Elle ne précipite pas par la phénylhydrazine ; elle ne donne pas de pyrocatéchinimide phluoglycine ; elle ne donne pas de sucre réducteur par l'action de l'acide chlorhydrique. Elle n'est pas un dérivé de la chlorophylle, car elle ne donne pas de bandes d'absorption.

— Sur une expérience relative aux courants sous-marins. Note de M. Thoulet.

— Sur la résistance des graines aux températures élevées. Note de M. Jodin.

— Embolies cellulaires. Note de MM. Charrin et Levaditi.

— Sur un cas d'endothéliome des os. Note de M. Paul Berger.

— M. Vincenti adresse des « Etudes de Phonographie et de Phonotélégraphie ».

Liste des candidats proposés par la section de Chimie à la succession de M. Friedel, décédé.

En première ligne : M. Etard. — En deuxième ligne : M. Le Bel. — En troisième ligne, par ordre alphabétique : MM. Colson, Hanriot, Jungfleisch, Le Chatelier, Lemoine.

La Section de chimie s'étant crue transportée à la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale, a fait une présentation qu'elle aurait pu breveter S. G. D. G. Pour être logique avec elle-même, elle aurait dû modifier légèrement sa liste de la manière suivante :

En première ligne et *ex æquo* : MM. Bullier et Etard.

Malheureusement pour l'instigateur de cette présentation fin de siècle, l'Institut a trouvé que la chimie trop appliquée pouvait conduire à des procès en résiliation de brevets. L'un de ses membres, à propos du carbure de calcium, ne va-t-il pas, d'ici peu, être mis sur la sellette par M. Raymond Poincaré, ancien ministre de l'Instruction publique ? L'Institut a trouvé que c'était suffisant, et a nommé M. Lemoine à une forte majorité. Espérons que la Section profitera de la leçon, et que ces présentations d'un goût douteux ne se renouvelleront plus. Il y a longtemps que M. Jungfleisch, dont le professeur Japp rappelait dernièrement (Stéréochimie et Vitalisme, *Moniteur Scientifique*, Février 1899), les travaux sur l'acide racémique, précurseurs de la Stéréochimie, devrait être de l'Institut. Le présenter en troisième ligne, comme M. Lemoine du reste, c'était se moquer des autres Sections qui entendent ne pas laisser l'Institut verser dans la médiocrité.

Elles l'ont bien fait voir et nous ne pouvons que les en féliciter.

Séance du 4 décembre. — Recherches sur les phénomènes de phosphorescence produits par le rayonnement du radium. Note de M. H. Becquerel.

Lorsqu'on se place dans l'obscurité et qu'on approche à quelques millimètres de distance du corps radiant, en évitant l'interposition de toute autre matière que l'air, certaines substances phosphorescentes, on remarque que la plupart deviennent lumineuses. Celles dont le spectre d'excitation est formé de rayons lumineux, telles que le rubis et le spath calcaire moganesifère, ne deviennent pas phosphorescentes ; au contraire, celles des substances qui s'illuminent dans les rayons ultra-violets, ou sous l'influence des rayons de Röntgen, deviennent généralement lumineuses sous l'influence du rayonnement du radium.

— Sur les radicaux métalliques composés. Dérivés du mercure. Note de M. Berthelot.

L'étude thermochimique des trois radicaux organo-métalliques dérivés du mercure démontre que les relations existant entre ces divers radicaux sont de même ordre de grandeur qu'entre les autres composés appartenant à d'autres fonctions.

— L'acide lactique. Note de MM. Berthelot et Delépine.

La chaleur de formation de l'acide lactique à partir du lactate d'argent et du lactate de zinc conduit au nombre moyen de 163,2 cal. pour l'acide liquide pur, et 164,3 pour l'acide dissous.

— Sur l'explosion du chlorate de potasse. Note de M. Berthelot.

Le chlorate de potasse, comme l'acide picrique, fait explosion quand on le place brusquement dans une enceinte portée à l'avance et maintenue à une température beaucoup plus élevée que celle de la décomposition commençante, dont la masse soit telle, que l'introduction de la quantité de matière décomposable (supposée introduite en la prenant à la température ordinaire), soit trop faible pour abaisser sensiblement la température générale du milieu.

— Sur l'existence normale de l'arsenic chez les animaux et sa localisation dans certains organes. Note de M. A. Gautier.

L'arsenic existe à l'état normal dans l'organisme animal. Il se trouve localisé dans la glande thyroïde. Pour 127 grammes environ de cette glande il en a été trouvé 1 milligramme. Un corps thyroïde humain pesant 21 grammes environ contient donc 0,17 mgr. d'arsenic, de telle sorte que chez un homme de

57 kilogrammes, la proportion d'arsenic contenu dans la glande thyroïde représente un quatre cent millionième du poids de l'individu ; cette proportion n'est quelquefois qu'un milliardième chez certaines espèces, telles que les oiseaux.

L'arsenic se trouve à l'état d'arsénionucléine. Comment agit-il ? C'est là une question qui est loin d'être élucidée. Tout ce que nous savons, c'est que des traces de zinc favorisent considérablement le développement de l'*Aspergillus*, comme l'a démontré Raulin, et cependant ce métal n'est pas fixé par le végétal en question, tandis que pour l'arsenic cette fixation a lieu. Quoiqu'il en soit, l'arsenic paraît exciter les fonctions cellulaires (ainsi que le démontrent les essais thérareutiques et les résultats cliniques).

Les résultats intéressants, auxquels est arrivé le professeur Gautier, ne sont pas cependant sans prêter à la critique. Non pas que nous n'admettions point la présence de l'arsenic dans la thyroïde, mais la présence de cet élément dans cette glande ne serait-elle pas le résultat d'une fixation accidentelle? Nous savons que certains organes constituent un lieu d'élection pour différents poisons ; tels sont le foie, le cerveau, par exemple. De plus, nul n'ignore combien est grande la diffusion de l'arsenic dans la nature et, en conséquence, les circonstances nombreuses qui peuvent amener son absorption. Ce corps peut donc provenir du dehors, de même que l'iode. On a, à la suite des recherches de Baumann, admis que l'iode de l'iodothyroïdine était un élément indispensable à l'organisme, du reste, on l'avait retrouvé dans le thymus, la rate et la glande pituitaire. Mais des travaux plus récents ont démontré que l'iode fait parfois défaut chez l'homme, et, de plus, on ne l'a pas rencontré dans tous les corps thyroïdes ; enfin, l'iodothyroïdine, que l'on croyait être une nucléine, ce que, du reste, semble admettre M. A. Gautier, ne serait qu'une globuline, d'après Oswald.

— Recherche et dosage de très petites quantités d'arsenic dans les organes. Note de M. A. Gautier.

La méthode consiste à détruire la matière organique successivement par l'acide nitrique, l'acide sulfurique, puis encore l'acide nitrique. On agit ainsi du commencement à la fin en milieu très oxydant et l'on chasse presque dès le début la totalité des chlorures, l'une des causes principales des pertes d'arsenic sous forme de composés volatils. Pour 100 grammes de tissu frais, on emploie, suivant les cas, 30 à 60 grammes d'acide nitrique pur $(HAzO^3)^2.3H^2O$, on additionne de 1 gramme d'acide sulfurique et l'on chauffe le tout, dans une capsule de porcelaine, jusqu'à liquéfaction complète, puis épaississement ; on retire du feu, et l'on ajoute alors seulement 8 à 10 grammes d'acide sulfurique pur. On chauffe de nouveau assez fortement, puis on retire du feu, et on verse sur la matière en train de se détruire de l'acide nitrique par faibles portions à la fois, jusqu'à ce qu'en chauffant au point où l'acide sulfurique émet d'épaisses vapeurs, il ne reste plus dans la capsule qu'un liquide brun à peu près incarbonisable à la température où l'acide sulfurique commence à bouillir. Dans certains cas (résidus urinaires, extraits de vin et surtout de glande thyroïde, la destruction est difficile et les additions successives d'acide nitrique doivent être répétées plusieurs fois. Arrivé au point où l'acide nitrique n'oxyde presque plus, on chasse celui-ci une dernière fois à chaud, et, en agitant, on verse la petite quantité de liqueur brune résiduelle dans 600 centimètres cubes à 700 centimètres cubes d'eau distillée. On lave ensuite la capsule après refroidissement, et l'on réunit le tout. Il tombe au fond du récipient une matière homogène très divisée à laquelle surnage une liqueur plus ou moins foncée. On filtre, on ajoute 1 à 2 centimètres cubes d'une solution d'acide sulfureux et l'on fait enfin passer dans la liqueur acide, à chaud, et durant plusieurs heures, un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure d'arsenic se précipite avec un excès de soufre qui entraîne encore un peu de matière organique. On recueille ce précipité douze heures après, on le lave sur un filtre et l'on place le filtre avec son résidu dans une capsule où l'on verse un peu d'eau ammoniacale (1 p. d'ammoniaque et 20 p. d'eau). On laisse digérer 30 à 40 minutes à 40°-50° C. et l'on filtre. La liqueur filtrée, évaporée doucement, laisse un résidu qu'on oxyde par un mélange d'acides nitrique et sulfurique. On chauffe jusqu'à décoloration en renouvelant, s'il le faut, l'acide nitrique. On élève enfin la température jusqu'à l'apparition des fumées abondantes d'acide sulfurique, dans le but de chasser les dernières traces d'acide nitrique, on étend d'eau et l'on verse peu à peu dans l'appareil de Marsh.

— M. G. Lemoine est nommé, comme nous l'avons indiqué plus haut, membre de la Section de chimie, en remplacement de feu Friedel, par 32 suffrages sur 57 votants. Au premier tour les voix s'étaient ainsi réparties : Lemoine, 21, Etard, 19, Le Bel, 17.

— M. le Ministre de l'Instruction Publique transmet à l'Académie un rapport adressé par M. le Consul général de Naples à M. le Ministre des Affaires étrangères sur divers travaux de M. Schœn, membre de l'Académie de médecine de Naples, concernant la cristallogénie.

— M. Ganna adresse, de Turin, une note relative à un projet d'avertisseur destiné à prévenir les rencontres des trains sur les chemins de fer.

— M. E. Roger adresse un mémoire relatif à la navigation aérienne.

— L'Académie royale des sciences de Berlin informe l'Académie qu'elle célèbrera le second centenaire de sa fondation les 19 et 20 mars 1900, et l'invite à se faire représenter à cette solennité.

— Le Consul de France, à Batavia, par une lettre adressée à M. le Ministre des Affaires étrangères, donne des détails sur le tremblement de terre qui a désolé, le 30 septembre dernier, l'île de Céram et une partie des Moluques.

— M. Lœwy présente le troisième volume des « Annales » de l'observatoire de Toulouse.

— Observations des Léonides et des Biélides faites à Athènes, en novembre 1899. Note de M. D. Eginitis.

— Sur quelques propriétés de certains systèmes de cercles et de sphères. Note de M. Guichard.

— Sur la théorie des ensembles. Note de M. Baire.

— Sur les équations différentielles du second ordre à points critiques fixes. Note de M. Paul Painlevé.

— Généralisation d'une formule de Gauss. Note de M Busche.

— Sur la transformation des fonctions abéliennes. Note de M. Humbert.

— Influence des rayons X sur la résistance électrique du sélénium. Note de M. Perreau.

Les rayons X diminuent la résistance électrique du sélénium.

— Sur la constatation de la fluorescence de l'aluminium et du magnésium dans l'eau et dans l'alcool sous l'action des courants de la bobine d'induction. Note de M. Th. Tommasina.

— Dissociation par l'eau de l'iodomercurate d'ammonium et de l'iodomercurate de potassium. Note de M. Maurice François.

La décomposition de l'iodomercurate d'ammonium $HgI^2.AzA^4I,H^2O$ par de faibles quantités d'eau est limitée et réversible ; elle obéit aux lois de la dissociation des sels par l'eau. Il en est de même de la décomposition de l'iodomercurate de potasse $HgI^2KI,15H^2O$. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, la liqueur contient une quantité de AzH^4I ou de KI libre constante pour une température donnée.

— Sur les chaleurs de neutralisation fractionnée de l'acide carbonylferrocyanhydrique, comparées à celles de l'acide ferrocyanhydrique. Note de M. J. A. Muller.

Les déterminations calorimétriques conduisent aux conclusions suivantes :

1° L'acide carbonylferrocyanhydrique est un acide fort au même titre que l'acide ferrocyanhydrique, car les neutralisations de ces acides par les bases fortes dégagent, en solutions très étendues et à la température ordinaire, environ 14 cal. par atome-gramme d'hydrogène neutralisé.

2° La chaleur dégagée, par atome-gramme d'hydrogène, dans la neutralisation de l'acide carbonylferrocyanhydrique par la potasse ou la baryte étant la même ou sensiblement que celle obtenue avec l'acide ferrocyanhydrique, dans les mêmes conditions, il en résulte que la substitution dans la molécule de ce dernier acide, d'un groupe CAzH divalent par du carbonyle n'a pas d'influence sensible sur l'énergie acide des atomes d'hydrogène qui restent dans la molécule d'acide carbonylferrocyanhydrique formé.

— Sur de nouvelles combinaisons de l'anhydride phosphorique et du benzène. Note de M. Giran.

Le corps rouge brique formé quand on chauffe à 110°-120° du benzène avec de l'anhydride phosphorique donne un sel de baryum répondant à la formule $C^6H^6, 4P^2O^5$. L'acide, cependant, répond à la formule $P^2O^5C^6H^6$, qui serait celle d'un acide benzène mono-dimétaphosphorique $\left\langle \begin{array}{l} PO-C^6H^5 \\ \quad\quad >O \\ PO-OH \end{array} \right.$. Il forme des sels de sodium, de potassium et d'ammonium, qui sont jaunes et dissociables par l'eau.

Si on chauffe à 200°-210° de l'anhydride phosphorique et du benzène, on obtient un nouveau corps jaune qui est l'acide benzène tri-dimétaphosphorique $C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} P^2O^5H \\ P^2O^5H \\ P^2O^5H \end{array} \right.$, dont les sels alcalins sont jaunes et décomposables par l'eau. Le toluène, le xylène et l'anthracène s'unissent dans les mêmes conditions à l'anhydride phosphorique.

— Préparations des orthoquinones tétrachlorées et tétrabromées en partant des gaiacols et vératrols tétrahydrogénés correspondants. Note de M. Cousin.

Il résulte de cette note que l'acide nitrique saponifie d'abord les gaiacols et les vératrols tétrachlorés et tétrabromés, et les transforme en pyrocatéchines substituées qui, oxydées, donnent les quinones correspondantes, ainsi que l'avait démontré M. Lincke.

— Un cas d'émiplégie hystérique guéri par la suggestion hypnotique et étudié par la chronophotographie. Note de M. G. Marinesco.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 8 novembre 1899.

Souscription pour l'érection d'un buste à la mémoire de Charles Friedel. — La souscription est déposée sur la table du comité. Les membres présents émettent le vœu qu'une reproduction de ce buste soit placée dans la salle du comité.

Manioc de M. Ch Mieg. — L'essai de cette drogue est remis à l'examen de M. Oscar Scheurer.

Enlevages à la soude caustique sur tannin (*Pli de MM. de Gallois*, n° 556 du 23 octobre 1888). — L'examen de ce pli, au point de vue de sa priorité, est confié à MM. Jeanmaire et Jaquet.

Réserve sous colorants azoïques (*Pli de MM. Frères Kœchlin*). — Le procédé consiste à imprimer sur le tissu, préparé en β-naphtolate de sodium ou un autre phénolate de sodium, du chlorure stanneux. La priorité de cette réserve, employée couramment depuis dans les impressions, étant suffisamment établie par la mention du pli de MM. Frères Kœchlin au procès-verbal, le comité décide de classer celui-ci aux archives.

Blanchiment au large des tissus de coton (*Pli de M. Spenlé*). — Pour obtenir la circulation de la lessive sur toutes les parties du tissu enroulé sur un traquet sans avoir recours à un dévidage et renvidage, l'auteur propose de diminuer le diamètre du traquet après l'enroulement de pièce. L'idée émise par M. Spenlé n'a pas été appliquée, à notre connaissance. Le comité lui attribue un grand intérêt et demande la publication de ce pli, *in extenso*, au Bulletin.

Teinture de l'amiante (*Pli de M. Serracin*). — L'albumine coagulée sur tissu d'amiante lui donne la propriété de se teindre comme les fibres animales. — Le comité décide le dépôt de cette note aux archives.

Teinture du coton en colorants immédiats (*Pli de M Fruhling*). — La méthode de M. Fruhling consiste,

au lieu de teindre au gigger, à imprégner les tissus d'une solution des colorants dans la soude caustique à froid, et de les laver après un repos d'un certain nombre d'heures. Cette méthode, qui rentre dans la pratique courante de bien des teintures, n'offre plus un grand caractère de nouveauté, bien qu'elle ne soit peut-être pas appliquée d'une façon générale. — Le pli est remis à l'examen de M. Cam. Schœn.

MM. Nœlting et Freyss donnent connaissance de l'examen qu'ils ont fait des plis cachetés suivants :

Colorants azoïques dérivés de l'orthodioxynaphtaline 1 : 2 (*Pli cacheté du* 2 *février* 1889 (n° 571), *déposé par M. O.-N. Witt*). — L'auteur a trouvé, contrairement à la loi émise par M. Griess, que les dérivés ortho et paradioxy des hydrocarbures aromatiques ne se combinent pas avec les dérivés diazoïques, que les dérivés diazoïques se combinent parfaitement avec la dioxynaphtaline 1 : 2, ou β-naphtohydroquinone, en donnant de vrais colorants azoïques. Ces colorants se distinguent des matières azoïques connues jusqu'à ce jour par leur pouvoir de former, exactement comme l'alizarine et ses dérivés, des laques multicolores avec les oxydes du type $Me^2 O^3$, tels que l'alumine, l'oxyde ferrique, l'oxyde de chrome, etc. Les colorants sulfonés obtenus par combinaison d'un acide diazosulfonique avec la β-naphtohydroquinone teignent également les mordants, mais moins fortement.

Les colorants azoïques dérivés de la β-naphtohydroquinone n'ont pas trouvé d'emploi, mais les observations de M. Witt ont été le point de départ d'une série de matières colorantes azoïques importantes, dérivées de la dioxynaphtaline 1 : 8. — Le pli étant suffisamment résumé, les rapporteurs proposent de le classer aux archives. — Approuvé.

Thiofluorescéine (*Pli cacheté du* 2 *août* 1888 (n° 548), *déposé par M. J. Censi*). — La fluorescéine, traitée en solution alcaline par le soufre, donne un colorant sulfuré qui possède les qualités tinctoriales de la fluorescéine ; la cyclamine est une dichlorotétraiode fluorescéine ; l'emploi des fluorescéines sulfurées et de ses dérivés halogénés ou méthoxylés (thioxyanosine) semble avoir été des plus restreints. — Le comité décide de classer ce pli aux archives.

Gris de nitrosodiméthylaniline (*Pli cacheté du* 2 *août* 1888 (n° 549), *déposé par M. J. Censi*). — La nitrosodiméthylaniline donne, par ébullition avec de l'eau pure ou ammoniacale, un colorant brun qui passe au gris par une ébullition prolongée. L'observation de M. J. Censi sur la formation de la nigrisine est antérieure au brevet Poirrier datant du 2 février 1889, brevet français n° 49446. — Les rapporteurs proposent, en conséquence, de publier les passages principaux de ce pli au Bulletin. — Approuvé.

Action de l'acétate de méthyle chloré sur les bases tertiaires (*Pli cacheté du* 4 *août* 1888 (*n°* 551), *déposé par M. J. Censi*. — L'acétate de méthyle chloré $CH^2 \begin{cases} Cl \\ OOCOH^3 \end{cases}$, obtenu en faisant passer à froid un courant de chlore dans l'acétate de méthyle et fractionnant le produit par distillation, se condense avec les amines aromatiques tertiaires, par exemple, diméthylaniline en présence d'un agent condensateur, chlorure de zinc, acide sulfurique, etc., en donnant lieu à des dérivés du diphénylmétane ; l'auteur décrit en particulier la préparation du diméthyldiaminodiphénylméthane, point de fusion 91-92°. — L'acétate de méthyle chloré se transforme, par l'action de l'eau bouillante, en formaldéhyde. — Par oxydation des sels chlorhydriques des diaminodiphénylméthanes substitués avec du peroxyde de plomb à froid en solution acétique, on obtient les bases correspondantes du carbinol.

Les rapporteurs proposent de publier ce pli au Bulletin, avec exclusion du dernier paragraphe, qui ne contient aucune nouveauté. — Approuvé.

Aminodiméthyl-α-naphtylamine (*Pli cacheté du* 4 *août* 1888 (n° 550) *de M. J. Censi*). — Ce pli ne présente aucun intérêt, les rapporteurs proposent de le classer aux archives. — Approuvé.

Rhodamine phénylée (*Pli cacheté du* 18 *août* 1888 (n° 552), *de M. J. Censi*). — La rhodamine obtenue par l'action de l'acide phtalique sur la métaoxydiphénylamine est déjà décrite dans un brevet allemand DRP n° 45263, antérieur à la date de ce pli. Les rapporteurs proposent de classer celui-ci aux archives, ainsi que *le pli de M. J. Censi du* 5 *octobre* 1888 (n° 554), qui n'est qu'une ébauche vague sans intérêt.

Sur un nouveau mordant de chrome.

Par **M. Maurice de Gallois** (1).

Les solutions de sesquioxyde de chrome, additionnées de chromates solubles, abandonnent facilement, par voie d'aérage ou de vaporisage, leur oxyde de chrome à la fibre textile qu'on y a mordancée, de sorte qu'après rinçage à l'eau ou passage en carbonate de soude faible, la fibre se trouve mordancée en oxyde de chrome attirant bien les matières colorantes.

Le chromate de chrome, qui se forme probablement dans les conditions indiquées, se dédouble en présence d'eau, ou encore mieux par le contact d'une solution faible de sel de soude en ses parties constituantes, dont l'une, (l'oxyde de chrome) reste fixée à l'état insoluble.

Cette réaction s'étend également aux sels d'alumine, peut-être aussi aux sels de fer, de sorte qu'il y a moyen, par l'emploi de mordants mixtes, suivi d'une teinture subséquente en alizarine, etc., de réaliser une grande série de nuances les plus variées.

Pour fixer complètement le mordant, il suffit d'étendre, pendant 12 à 24 heures, dans un endroit chauffé à 30° R, ou de passer par un vaporisage continu pendant 7 à 15 minutes. Il est à recommander de dégommer en carbonate de soude (10 grammes de cristaux de soude par litre). Durée du passage : 1 1/2 à 3' ; température : 60°R. Après un lavage à fond, on procède à la teinture.

Comme exemple d'un pareil mordant de chrome, qui peut être aussi employé comme couleur d'impression et sous lequel on peut facilement réserver un bon blanc, nous citons le suivant :

Mordant de chrome. — 1000 gr. alun de chrome sont dissous et précipités avec 800 gr. cristaux de soude ; le précipité est lavé, mis sur filtre, et dissous dans 200 gr. acide sulfurique 66°B : la solution

(1) *Bulletin Société industrielle de Mulhouse*, août, septembre, octobre 1899.

est étendue à 5,100 (9°B) ; elle renferme environ 3 % de Cr^2O^3. On y ajoute 148 grammes de bichromate de potasse, éventuellement, pour éviter un attendrissement de la fibre pendant le vaporisage, puis encore 200 grammes acétate de soude.

Couleur d'impression

Amidon	75 grammes	Sulfate de chrome 9° B	1 litre
Farine	25 »	Huile d'olive	10 cc.

cuire et à tiède.

Bichromate	30 grammes
Acétate de soude	40 »

Cette couleur d'impression est à couper selon le besoin. Il suffit, par exemple, des coupures 3/1, et 2/1 et 1/1 pour obtenir des tons foncés.

Blanc réserve

Amidon grillé foncé	5 kilogrammes	Acide citrique cristallisé	4 kilogrammes
Eau	8 litres	Huile d'olive	100 grammes

Rapport sur la note précédente.

Par **M. Henri Schmid.**

Quoique les propriétés mordançantes du chromate de chrome soient connues de longue date et aient été mises en évidence, il y a vingt-cinq ans par M. Ch. Gros-Renaud, l'introduction plus générale de ce produit dans la pratique est due aux efforts de M. de Gallois qui en a trouvé le mode de préparation le plus simple et en a indiqué le mode d'action.

En préparant, d'après le pli de M. de Gallois (par double décomposition entre les sels minéraux ordinaire du sesquioxyde de chrome et le chromate alcalin des composés salins de chrome renfermant à la fois le chrome sous forme de base et sons forme d'acide) des chromates de chrome dont le type normal serait exprimé par la formule $Cr^2O^33CrO^3$, on y reconnait des corps doués d'une tendance de dissociation prononcée et cédant facilement leur Cr^2O^3 à la fibre textile par aérage, ou vaporisage ou même par simple contact ; le rinçage à l'eau ou à l'eau alcalinisée complète la fixation du sesquioxyde en enlevant l'autre partie constituante du mordant, l'acide chromique.

Sous le rapport de la facilité de mordançage obtenue ainsi avec le chromate de chrome, ce dernier se rapproche de l'excellent mordant de M. Horace Kœchlin, du mordant de chrome alcalin, resté le prototype non atteint d'un mordant se fixant spontanément et aisément, sans aucun auxiliaire, et déployant une force d'attraction considérable vis-à-vis des matières colorantes. Aucun autre procédé que celui de M. H. Kœchlin n'utilise mieux au mordançage une quantité donnée de chrome; il n'y a pour ainsi dire pas de perte de ce dernier.

Dans le procédé de Gallois, dont le mordant offre une grande analogie avec celui de H. Kœchlin, on perd toujours la majeure partie de l'acide chromique qui a servi de véhicule à l'oxyde de chrome ; il est entraîné dans les eaux de dégommage et de lavage même en admettant qu'une petite quantité de CrO^3 se réduise sur la fibre et qu'une autre partie y reste attachée comme chromate de chrome basique insoluble. Il est vrai, cependant, que les produits commerciaux du mordant de Gallois ne sont pas des chromates purs et simples de chrome, mais constituent des sels basiques d'oxyde de chrome, soit avec l'acide chlorhydrique et l'acide chromique, soit avec l'acide acétique et l'acide chromique, de sorte que la perte en chrome est moindre.

Par contre, le mordant de Gallois offre un avantage sur le mordant de chrome alcalin qui permet d'en généraliser l'emploi : c'est l'absence de tout caractère corrosif ; cela lui a valu la faveur des teintures du coton en filés qui ne se servent que très difficilement du mordant caustique de Kœchlin. Le retrécissement que fait subir ce dernier à la fibre est également évité avec le mordant au chromate de chrome.

Les autres procédés de mordançage du coton en écheveaux sont aussi tous plus ou moins compliqués, exigeant une préparation préalable en matière astringente ou en huile (dans ce dernier cas un séchage subséquent), ou un traitement alcalin au bouillon se donnant après le mordançage en composé de chrome faible.

Le mordançage en chromate de chrome, au contraire, est bien simple : le coton, débouilli en sel de soude, est abandonné dans le mordant pendant la nuit, après qu'on l'y a bien plongé et mouillé ; ensuite on l'essore et on termine le fixage en le passant, sans sécher, dans un bain de 12 à 15 grammes de sel de soude par litre à 50° C. On lave et on teint. On obtient des nuances saturées et solides.

Le mordant est un peu sensible à la lumière par suite de sa teneur en acide chromique ; il faut donc avoir soin de ne pas exposer le coton mordancé aux rayons directs du soleil et surtout de ne pas le laisser sécher sous cette influence.

Pour le mordançage de la pièce on se sert de sel acéto-chromique de l'oxyde de chrome (tandis que pour les filés c'est le chlorhydro-chromate de chrome) ; on l'additionne d'un réducteur, par exemple de glycérine; on sèche, on passe en Mather Platt et on dégomme en carbonate de soude ; ce dernier ne joue alors plus le rôle que d'un dégommage ordinaire dans le but de mouiller la marchandise, l'acide chromique ayant subi une réduction complète et se trouvant entièrement fixé sur la fibre.

Les deux mordants de M. de Gallois, GAI pour filés et CAII pour pièces, dont le premier surtout a trouvé un emploi répandu dans la teinture, tandis que le second peut aussi être remplacé par d'autres mordants appropriés, par exemple le bisulfite, etc., sont protégés au nom des « Farbwerke » de Hœchst, par un brevet allemand.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-QUATRIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIV[e] — I[re] PARTIE

Livraison 698 | **FEVRIER** | **Année 1900**

PROGRÈS RÉALISÉS DANS L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE LA TEINTURE

Par **M. Wahl.**

(*Suite et fin*) (1).

II. — Teinture des fibres végétales.

Afin de suivre dans cet exposé la même méthode que celle employée dans la première partie de cette revue (fibres animales), il nous faut d'abord jeter un coup d'œil sur nos connaissances actuelles de la constitution des fibres végétales.

Les fibres végétales sont presque exclusivement composées de celluloses. Ces celluloses varient dans leur composition centésimale suivant la nature des fibres dont elles proviennent, et ont aussi reçu des noms différents. Nous ne considérerons ici que la *cellulose proprement dite*, qui est la substance constituant la fibre de coton.

Cellulose. — La cellulose est un composé renfermant du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène, sa composition élémentaire est exprimée par la formule $C^6H^{10}O^5$: c'est un hydrate de carbone. Elle se distingue des autres hydrates de carbone par une très grande stabilité ; aussi, jusque dans ces dernières années, le nombre de dérivés que l'on en connaissait était assez restreint, quoique certains de ces dérivés, comme les nitrocelluloses, aient cependant acquis depuis longtemps une grande importance au point de vue industriel.

L'action de la soude caustique sur le coton avait déjà été étudiée par John Mercer, en 1846, mais l'importance de ses recherches ne fut constatée que cinquante ans après. C'est seulement depuis deux ou trois ans que l'industrie s'en est emparée, et actuellement le mercerisage du coton est d'une pratique courante. Ce sujet a déjà été longuement traité ici (2) par M. Gassmann ; il est inutile d'y revenir. Tout récemment la cellulose a été l'objet de nouvelles recherches pour l'intelligence desquelles il faut néanmoins revenir un peu sur la partie scientifique de l'action de la soude caustique.

Mercer trouva que la soude caustique forme avec la cellulose un composé instable $C^{12}H^{20}O^{10}.2NaOH$, lequel régénère la soude par lavage à l'eau et donne une cellulose hydratée $C^{12}H^{20}O^{10}+H^2O$.

Cross, Bevan et Beadle (3) ont montré que la cellulose mercerisée, appelée aussi alcali-cellulose, se combine au sulfure de carbone pour donner un produit soluble dans l'eau (viscose), et qui est un xanthate de cellulose. La réaction peut s'exprimer par

$$XONa + CS^2 = CS\begin{cases}OX\\SNa\end{cases}.$$

Les sels métalliques ajoutés à la solution aqueuse de xanthate précipitent les xanthates des métaux. L'iode réagit ici de la même manière qu'avec les xanthates des alcools.

$$CS\begin{cases}OX\\SNa\end{cases} + \begin{matrix}XO\\NaS\end{matrix}\Big\rangle CS + I^2 = 2\,NaI + CS\begin{cases}OX\\S-\end{cases}\begin{matrix}XO\\-S\end{matrix}\Big\rangle CS.$$

(1) Voir *Moniteur scientifique*, novembre 1899, p. 773.
(2) *Moniteur scientifique*, 1899, p. 94.
(3) Cross, Bevan et Beadle. — *Cellulose*, London, 1895, p. 25.

Ce composé peut être envisagé comme un dithiocarbonate, il est soluble dans les alcalis et par les réducteurs il régénère le xanthate. La solution des xanthates de cellulose est décomposée par la chaleur en sulfure de carbone, soude et en cellulose hydratée. Cette cellulose a la propriété de réagir plus facilement que ne le fait la cellulose ordinaire. Ainsi, d'après Cross et Bevan (*loc. cit.*) elle fournit, lorsqu'on fait réagir sur elle l'anhydride acétique, un tétracétate $C^6H^6O.(OC^2H^3O)^4$. Léo Vignon (1) considère que le dérivé le plus acétylé qu'il est possible d'obtenir est un triacétylé, et, en partant de ce fait, il propose de représenter la cellulose par une formule contenant trois groupes hydroxyles pour chaque molécule $C^6H^{10}O^5$.

La question du nombre d'acétyles qu'il est possible d'introduire dans la molécule de la cellulose est donc importante au point de vue de sa constitution ; d'autant plus que l'on admet que le dérivé nitré le plus élevé qu'il est possible d'obtenir est l'hexanitrocellulose $C^{12}H^{14}O^4(AzO^3)^6$ en prenant la formule double.

La question du tétracétate de cellulose (ou tétracétylcellulose) a été reprise par C. O. Weber (2), tant au point de vue de ses applications à l'industrie qu'au point de vue de sa composition.

C. O. Weber n'a pas pu confirmer les résultats de Cross et Bevan qui prétendent avoir obtenu la tétracétylcellulose par le traitement de la cellulose hydratée, régénérée du xanthate, avec l'anhydride acétique. Mais il obtient facilement le tétracétylé en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur la cellulose régénérée en présence d'acétate de magnésie et en ajoutant de la nitrobenzine pour diluer la masse. La réaction doit être faite avec beaucoup de soins. Le produit obtenu a été analysé par la méthode de saponification de Kœttstotfer ; la quantité théorique de potasse caustique nécessaire pour saponifier 1 gramme de tétracétylcellulose est 0,678 gr., l'expérience donne 0,672–0,676. Il s'ensuit donc que la cellulose contient au moins 4 atomes d'oxygène sous forme d'hydroxyles.

Une autre réaction intéressante, c'est l'action des oxydants sur la cellulose. Witz (3) a appelé *oxycellulose* le produit de l'action des hypochlorites sur la cellulose ; l'oxycellulose s'obtient aussi par l'action des autres oxydants, tels que le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde de plomb, le permangauate, etc., et a été l'objet de nombreuses investigations de la part de Sace (4), Porter (5), Nastjukoff (6), Tollens (7), Léo Vignon (8). Mais les différentes oxycelluloses obtenues par ces auteurs ne sont pas toujours identiques quant à leur composition centésimale ou leurs propriétés. En général, l'oxycellulose possède les propriétés d'une aldéhyde, elle colore la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux (Réaction de Schiff), elle se combine à la phénylhydrazine et a une grande affinité pour les colorants basiques. L'étude de l'oxycellulose vient d'être reprise récemment par Bumcke et Wolffenstein (9) d'une part, et par O. von Faber et Tollens (10) d'autre part.

Bumcke et Wolffenstein préparent l'oxycellulose en employant comme oxydant l'eau oxygénée et ils considèrent que l'action du peroxyde d'hydrogène se borne à une hydratation. L'hydrocellulose, c'est-à-dire le produit de l'hydratation de la cellulose, a déjà été obtenue par l'action des acides ou des alcalis sur la cellulose, mais ici aussi il règne une certaine obscurité. D'après Cross et Bevan (11) l'acide nitrique produit de l'oxycellulose, d'après Beilstein (12) il se formerait de l'hydrocellulose. L'hydrocellulose type fut obtenue par Girard (13) en traitant la cellulose par l'acide sulfurique ; elle correspond à la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$ ou $2C^6H^{10}O^5 + H^2O$.

Bumcke et Wolffenstein donnent le nom de *hydralcellulose* au produit qu'ils obtiennent. Cette hydralcellulose a la composition suivante :

Moyenne de 8-préparations	C . .	43,77,	calculé pour $6C^6H^{10}O^5.H^2O$.	C. . .	43,64
	H . .	6,22,	» » » ».	H . .	6,26

Elle réduit la liqueur de Fehling, le nitrate d'argent ammoniacal, colore le réactif de Schiff, donne un hydrazone et se comporte comme une aldéhyde. La formation d'hydralcellulose a lieu même en opérant avec une eau oxygénée à 4 %.

L'hydralcellulose est très sensible à l'action des alcalis et donne les produits de transformation que fournissent généralement les aldéhydes, savoir : l'alcool et l'acide. Dans ce cas, on obtient la cellulose et un produit soluble qui reçoit le nom d'*acide-cellulose*, qui ne possède plus de propriétés réductrices et qui, par chauffage, se transforme en lactone. Il était intéressant de voir si l'on pouvait obtenir cet acide cellulose directement par l'action de la soude caustique sur la cellulose, comme on peut s'y attendre si la première action de l'alcali est de former l'hydralcellulose ; celle-ci doit subir le changement ultérieur en cellulose et acide cellulose. Ceci, en effet, a lieu

(1) L. Vignon. — C. R., novembre, 1898. — (2) *Dyers et colorists*, mars 1899. — (3) *Bull. Soc. industrielle*, Rouen, 1882, 416, 1883, 169. — (4) *Annales chim. physique*, [2], 25, 218. — (5) *Ann. der chemie*, 71, 115. — (6) *Bull. Soc. ind.*, Mulhouse, 1892, 493. — (7) *Annalen der chemie*, 267, p. 366. — 272, p. 288. — 286, p. 296. — (8) *Bull. soc. chim.*, [3], 19 et C. R. 125, p. 448. — 126, p. 1355, 1658. — 127, p 872. — (9) *Berichte*, XXXII, p. 2493. — (10) *Berichte*, XXXII, p. 2589. — (11) *Berichte*, XVI, p. 415. — (12) Beilstein, I, 1078. — (13) C. R., 81, 1105 : *Annales de chimie et physique*, [5], 24, 337.

avec un rendement de 39 %. De même, les nitrocelluloses doivent être considérées comme des *nitrohydrocelluloses*.

Les produits nitrés obtenus, soit avec la cellulose, soit avec ses produits d'hydrolyse, l'hydralcellulose et l'acide cellulose, sont identiques tant au point de vue des propriétés qu'au point de vue de leur composition.

Les auteurs ont aussi déterminé les poids moléculaires de ces nitrohydrocelluloses dans l'acétone.

Préparé avec la cellulose. . .	Poids moléculaire. .	1253	1303	1369	1230
» » l'hydralcellulose.	» » . .	1164	1394	1383	1487
» » l'acide cellulose .	» » . .	1272	1147	1356	1412

soit une moyenne de 1350, qui correspond à un composé à 36 atomes de carbone ou à la formule déjà mentionnée pour l'hydralcellulose 6 $C^6H^{10}O^5 + H^2O$. La cellulose elle-même serait $C^{72}H^{120}O^{60}$.

De leur côté, O. v. Faber et Tollens étudient différentes oxycelluloses préparées soit par l'action de l'acide nitrique sur le bois, soit par l'action du brome et du carbonate de chaux sur le coton, ou par l'action de l'acide nitrique sur le coton. Ils obtiennent une oxycellulose renfermant un mélange d'un produit d'oxydation à côté de cellulose inaltérée ou plutôt une combinaison du produit d'oxydation avec la cellulose inaltérée. Ce produit d'oxydation, auquel ils attribuent la formule $C^6H^{10}O^6$ ou $C^6H^8O^6$, ils l'appellent *celloxine*. L'oxycellulose renferme de 1 à 4 molécules de cellulose $C^6H^{10}O^5$ pour 1 molécule de celloxine.

Il est à remarquer que la celloxine n'a pas été isolée par les auteurs, ils n'ont étudié que les produits de décomposition de l'oxycellulose sous l'action de la chaux. Ils trouvent de la cellulose inaltérée, et, dans la liqueur, des acides isosaccharique et dioxybutyrique. Il se pourrait que la cellulose qu'ils retrouvent inaltérée provînt de la transformation de l'oxycellulose dans le sens indiqué par Bumcke et Wolffenstein.

Quant à la question de la constitution de la cellulose, il faudra encore attendre pour pouvoir la discuter avec certitude.

La présence de groupes OH est indiquée par la propriété de former des éthers (acétates, benzoates, nitrates, etc.) et aussi par la réaction du sulfure de carbone qui est caractéristique pour les alcools. Le nombre des OH dans 1 molécule $C^6H^{10}O^5$ semble être de 4, l'autre existant peut être à l'état de CO. Le fait que la cellulose donne comme produits de décomposition de la dextrine et du glucose l'a fait envisager comme un produit de condensation de ces dextroses. Son étonnante stabilité semble indiquer que, tandis que, les hexoses, appartenant généralement aux hydrates de carbone, sont à chaîne ouverte, il faut considérer la cellulose comme un composé cyclique. La formule proposée par M. Léo Vignon (1)

CH(OH)

(OH)HC CH(OH)

O

CH CH

O CH²

ne semble pas pouvoir subsister, depuis qu'il est démontré que la cellulose peut former un dérivé tétracétylé.

Teinture du coton. — Après avoir rapidement passé en revue les principales propriétés chimiques de la cellulose, nous arrivons à une propriété qui nous intéresse plus particulièrement ; c'est la faculté de fixer toute une variété de matières colorantes sans l'emploi d'aucun mordant. Ces matières colorantes ont reçu le nom de *colorants directs*, et le rouge congo peut être considéré comme le colorant-type de cette classe.

Ces colorants directs sont généralement des colorants acides (acides sulfoniques de dérivés azoïques des para-diamines), qui se fixent du reste sur laine à la manière des couleurs acides. Le fait que la cellulose, qui ne contient pas de groupes basiques, peut fixer de tels colorants, est remarquable ; on peut à première vue plutôt comprendre que le coton puisse fixer des colorants basiques, puisque l'existence des groupes OH dans la cellulose tend à donner à celle-ci un caractère légèrement acide. On pourrait donc dans ce cas, comme dans celui de la teinture de la laine par les colorants basiques, supposer qu'il y a eu combinaison chimique des groupes basiques de la matière colorante avec les groupes acides de la fibre ; dans le cas de la cellulose, avec les groupes OH.

Mais en examinant le phénomène de plus près ; on trouve que, contrairement à ce qui a lieu pour la laine, les bains de teinture ne contiennent pas trace d'acide libre. Si l'on admet que la base colorante se combine aux hydroxyles du coton, on devrait en effet retrouver dans le bain une quantité d'acide correspondant à la quantité de la base qui s'est combinée. Or, il n'en est rien. De plus, on sait que l'oxycellulose possède une très grande affinité pour les colorants basiques, ce qui peut s'expliquer en admettant que, dans l'oxycellulose, le caractère acide est plus développé que dans la cellulose. Mais, ici aussi, le bain de teinture épuisé ne contient pas trace d'acide libre ; il s'ensuivrait donc que c'est le sel colorant tout entier qui est absorbé par la fibre, et l'on peut se demander si l'hypothèse de la dissolution de Witt n'est pas applicable ici.

(1) Vignon, C. R. — 28 novembre 1898.

C. O. Weber (1) a cherché à résoudre cette question, et il trouve que les matières colorantes basiques fixées sur la cellulose ont des propriétés semblables à celles de leurs solutions. Voici comment il arrive à ce résultat : Rawson (2) a montré que le bleu de nuit se combine au jaune de naphtol S dans des proportions bien définies, cette réaction est même employée pour titrer le jaune de naphtol S. Mais le jaune de naphtol ne se combine pas avec la laque tannin bleu de nuit.

Si l'on teint un écheveau de coton en bleu de nuit et qu'on le passe dans une solution de jaune de naphtol, il se teint en vert et la teinture est très solide.

Si, d'autre part, on teint le bleu de nuit sur coton tanné et qu'on le passe ensuite dans du jaune de naphtol, il n'y a pas de changement. Weber explique ce fait en disant que le bleu de nuit sur la fibre se trouve dans le même état que dans sa solution aqueuse, sans pour cela admettre l'hypothèse d'une solution solide dans le sens que le voudrait Witt. C. O. Weber a, de plus, remarqué que, lorsque l'on teint le coton sur bobines avec des colorants basiques, on peut suivre les progrès de la teinture en faisant de temps en temps des coupes dans ces bobines, et l'on peut observer alors que l'intensité de la teinte ne va pas en diminuant graduellement de la périphérie au centre, mais qu'il y a une délimitation nette entre la partie centrale blanche et une zone extérieure teinte uniformément. On observe le même phénomène en opérant avec du coton tanné. Ce résultat est contraire à la théorie de la dissolution pure et simple, car s'il y avait dissolution on devrait s'attendre à une diminution graduelle de l'intensité comme cela a lieu pour les colorants de la benzidine.

Il résulterait de cette expérience que la cellulose possède le pouvoir d'absorber une quantité bien définie du colorant lors du passage de la solution colorante au travers de la fibre et que, tant que cette quantité n'a pas été absorbée, la fibre ne laisse passer que l'eau.

Cette propriété de n'absorber qu'une quantité bien définie de colorant rappelle beaucoup la loi des proportions définies et correspondrait en quelque sorte à une combinaison chimique. Mais comment expliquer une combinaison chimique, du moment que le sel colorant tout entier est fixé ? Weber a montré depuis longtemps que toutes les laques normales de tannins-colorants basiques étaient des sels acides de tannin. Comme la nature acide de la cellulose, quoique faible, n'en existe pas moins, il considère qu'il serait possible que la matière colorante fût fixée à l'état d'une laque acide formée par la combinaison d'un groupe amidé du sel colorant avec les groupes acides de la cellulose. Sous l'influence des alcalis, cette combinaison doit abandonner la molécule d'acide qu'elle contient et se décomposer.

En effet, les teintures substantives du coton avec les colorants basiques sont éminemment instables envers l'action des alcalis et du savon ; et l'on ne voit pas bien comment ce fait pourrait être d'accord avec la théorie de la dissolution.

La question devient encore plus compliquée lorsque l'on envisage les colorants directs proprement dits, dont le colorant-type est le rouge Congo. L'apparition des couleurs de la benzidine sur le marché amena une révolution dans l'art de teindre le coton. Il n'est donc pas surprenant que beaucoup de savants se soient occupés d'investiguer ce curieux phénomène. Il est généralement admis que ces colorants furent les premiers colorants directs connus ; il serait plus juste de dire qu'ils furent les premiers colorants *azoïques* directs. La découverte de G. Böttiger date de 1884, mais déjà, en 1883, la maison Geigy, de Bâle, vendait le jaune soleil (découvert par Walter) (3), qui est un colorant dérivé du stilbène, obtenu par l'action de la soude caustique sur le paranitrotoluolsulfonique et capable de teindre le coton non mordancé en jaune.

A la même époque, la canarine (dérivé du sulfocyanogène) était préparée par la maison Durand et Huguenin sur une assez grande échelle (4). Depuis cette époque, le nombre des colorants directs a augmenté d'une façon continue, mais on peut dire que les progrès faits dans l'étude des phénomènes de la teinture directe du coton, quoique réels, sont assez lents.

Le premier essai d'une explication fut donné, en 1886, par Möhlau (5). Il trouva que la benzidine possède une certaine affinité pour le coton ; ainsi, d'après lui, lorsqu'on fait bouillir le coton dans une solution de chlorhydrate de benzidine, une certaine quantité de benzidine est fixée sur la fibre et peut ensuite être diazotée et développée pour former des teintures sur fibre. Möhlau en déduit que la propriété que possèdent les couleurs de benzidine de teindre le coton non mordancé tient à la présence du groupement diamidodiphényle dans la molécule. Cette question de la teinture incolore du coton par le chlorhydrate de benzidine a été sujet à controverse, comme nous le verrons dans la suite.

Weber (6), le premier, la mit en doute et il fit observer, en même temps, que l'explication de Möhlau est un bien faible progrès, car tout revient à dire qu'il existe entre le groupe diphényle

(1) WEBER. — *Färber Zeitung*, 1893-94, p. 186.
(2) RAWSON. — *Journ. soc. Dyers et colorists*, 1888, p. 82.
(3) WALTER. — *Bull. Soc. ind.*, Mulhouse, 1883.
(4) JAUBERT. — *Historique de l'industrie suisse des matières colorantes*, p. 81.
(5) MÖHLAU. — *Berichte*, 1886, p. 2014.
(6) WEBER. — *Färber Zeitung*, 202.

et la cellulose une certaine affinité dont on ne saurait rendre compte dans l'état actuel de nos connaissances. Or, quel est notre avantage, en disant que l'affinité des colorants de la benzidine provient de la présence du groupe diphényle dans la molécule? On n'en voit aucun.

Schultz [1] croit pouvoir assimiler les solutions des couleurs de benzidine à une suspension de la matière colorante finement divisée au sein du liquide, car en laissant reposer ces solutions pendant un temps suffisamment long, une partie du colorant se dépose. D'après Schultz, la teinture serait, dans ce cas, un fixage mécanique similaire au bleutage du linge. Beaucoup de faits s'opposent à cette manière de voir ; d'abord, la solidité au frottement de toutes ces teintures est bien plus grande qu'elle ne devrait être, si la manière de voir de Schultz était exacte. D'autre part, toutes ces teintures sont faites à chaud, on devrait donc s'attendre à avoir de meilleurs résultats à froid.

Nous avons déjà vu que le coton, teint avec des colorants basiques, fixe ceux-ci à l'état de sels, Weber, en étudiant les propriétés des teintures des couleurs directes, arrive à conclure que ceux-ci également se trouvent dans la fibre à l'état de sels, possédant toutes les propriétés de leurs solutions aqueuses. La question qu'il se pose ensuite est de savoir de quelle façon ces colorants sont fixés. L'hypothèse de la dissolution semblerait la seule exacte et propre à rendre compte de ces faits. Mais au lieu d'admettre, comme Witt, qu'il y a dissolution solide, Weber pense plutôt qu'il y a dissolution du colorant dans l'eau contenue dans les cellules de fibre. Lorsqu'on teint avec des couleurs directes, on ajoute généralement au bain de teinture des sels indifférents ou des alcalis ; ces substances ont pour but de diminuer la solubilité, ce qui peut aussi s'exprimer en disant qu'elles communiquent au bain les propriétés d'une solution colorante de concentration supérieure à celle correspondant à la quantité de matière colorante y contenue. Mais à une plus grande concentration correspond une plus grande pression osmotique, qui est la cause de la diffusion de la matière colorante du bain dans la fibre, d'après Witt, ou dans l'eau contenue dans les cellules de la fibre, d'après Weber. . .

Ce dernier a essayé de prouver expérimentalement que l'eau qui se trouve dans les cellules est absolument nécessaire pour qu'il puisse y avoir absorption de colorants. La dinitrocellulose du commerce possède une structure identique à celle du coton, et peut, comme celui-ci, se teindre avec des colorants directs. Si l'on dissout cette dinitrocellulose dans l'acétone et qu'on laisse évaporer cette solution en couches minces, on obtient des membranes très fines de dinitrocellulose qui ne possèdent plus aucune ressemblance avec le produit dont on est parti, et qui, de plus, ne contiennent plus d'eau. Ces membranes ainsi préparées ne fixent plus les colorants directs, même après une longue ébullition. Ce n'est donc pas dans la substance même qu'était le siège du phénomène de la teinture, mais dans l'intérieur des réduits cellulaires. Après avoir énoncé cette théorie, il faut voir ce qu'elle explique. Jusqu'ici on n'a pas vu les raisons pour lesquelles certaines matières colorantes spéciales jouissent seules de la propriété de teindre le coton sans mordant, tandis que d'autres n'ont aucune affinité, à moins que l'on ne se contente de l'explication de Witt (voir le 1er article [2]). Si l'on admet que la teinture est tout simplement due à la diffusion du colorant dans le liquide cellulaire, il doit exister une certaine relation entre le pouvoir diffusif et la propriété de teindre le coton directement. Weber [3] trouve, en effet, que les colorants qui teignent le coton directement possèdent un pouvoir diffusif remarquablement faible, tandis que ceux qui ne sont pas colorants directs ont, au contraire, un pouvoir diffusif très élevé ; que, de plus, en comparant deux colorants directs entre eux, c'est celui dont le pouvoir diffusif sera le plus petit qui aura le plus d'affinité pour la fibre. Inversement, en comparant deux colorants acides quelconques, l'affinité pour le coton augmente lorsque le pouvoir diffusif diminue. Weber définit, d'après cela, la teinture avec les colorants directs, en disant que c'est une dissolution aqueuse d'une matière colorante de faible pouvoir diffusif, dans l'intérieur des réduits cellulaires du coton, cette dissolution étant provoquée par la pression osmotique élevée qui règne dans le bain de teinture ; et que, de plus, le degré de fixité du colorant est inversement proportionnel à son pouvoir diffusif. Il s'ensuit, comme conséquence, que, étant donné un colorant acide n'ayant pas d'affinité pour le coton, on pourrait lui communiquer de l'affinité en diminuant son pouvoir diffusif. C'est, en effet, ce qui a lieu. Si l'on convertit la Crocéine B (sel de Na), en sel barytique, ce dernier possède un pouvoir diffusif bien plus petit que le sel de sodium ; en teignant le coton avec des quantités équivalentes des deux sels, on constate que le sel de sodium ne produit qu'un rose faible, tandis que le sel de baryum donne un écarlate vif et nourri. Cette expérience prouve que la faculté de teindre sans mordants est indiscutablement liée à la valeur du coefficient de diffusion.

Ces expériences de Weber ont été répétées et confirmées de tous points par Gnehm et Rö-

---

(1) Schultz. — *Chemie der Steinkohleuteer*, II, 341.
(2) *Moniteur Scientifique*, nov. 1899, p. 773.
(3) Weber. — *Färber Zeitung*, p. 213.

thels (1). Ils étudièrent analytiquement la question de savoir si les couleurs de benzidine se fixent sur le coton à l'état de sels, et les conclusions auxquelles ils arrivèrent furent affirmatives. Deux écheveaux de 100 grammes de coton furent teints pendant plusieurs jours dans une solution bouillante de 1 gramme du sel de baryum soigneusement purifié de Benzopurpurine 4B.

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^3(CH^3) - Az = Az - C^{10}H^5.\ AzH^2.\ SO^3Ba \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad (1) \quad (4) \\ C^6H^3(CH^3) - Az = Az - C^{10}H^5.\ AzH^2.\ SO^3Ba \end{array}\right\} \text{acide naphtionique } 1,4$$

et de Benzoazurine 3G.

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^3(OCH^3) - Az = Az - C^{10}H^5(OH).\ SO^3Ba \\ C^6H^3(OCH^3) - Az = Az - C^{10}H^5(OH).\ (SO^3Ba) \end{array}\right\} \text{acide } \alpha\text{-naphtol } 1,5 \text{ de Clève}$$

jusqu'à épuisement du bain. Les écheveaux, lavés soigneusement, puis incinérés, ont donné les résultats suivants :

Benzopurpurine 4B.

Sulfate de baryte	I.	0,2840,	correspondant à	0,1769 de Ba
»	» II.	0,2850,	»	0,1680 de Ba

soit 16,74 % de Ba trouvé. La quantité calculée serait 16,81.

Benzoazurine 3G.

Sulfate de baryte	I.	0,2721,	correspondant à	0,1600 de Ba
»	» II.	0,2710,	»	0,1586 de Ba

Trouvé % 15,94 ; calculé 16,14.

Ce qui prouve nettement que ces matières colorantes existent sur fibre à l'état de sels de baryum.

Ces auteurs ont aussi remarqué que, dans les cas où les sels de sodium de certaines matières colorantes montent rapidement, les sels de baryum correspondants, au contraire, ne montent que lentement, mais que, par contre, les teintures obtenues avec ces derniers sont extrêmement solides au lavage, ce qui correspond à l'explication de Weber. Le plus petit pouvoir diffusif des sels de baryum fait que ceux ci demandent plus longtemps à pénétrer dans la fibre ; mais, de même, lorsqu'ils y sont, il leur est difficile d'en sortir pour la même raison. Il découlerait donc, de toutes ces intéressantes expériences, que la teinture du coton et des fibres végétales est plutôt un phénomène d'ordre physique. Cependant, plus récemment, Weber (2) lui-même apporte quelques faits nouveaux qui montrent que, quoique la cellulose est en elle-même une substance assez indifférente, il faut, néanmoins, ne pas perdre de vue qu'elle est légèrement acide. On a vu que la laine est capable de se teindre en rouge dans une solution incolore de rosaniline et l'on explique ce fait en disant qu'il y a eu combinaison entre la base colorante et les groupes acides de la laine. De même, si l'on laisse séjourner du coton bien lavé et séché dans une solution benzénique de Rhodamine-base, il se colore assez fortement et la teinture est passablement solide. Si, au lieu de coton, on emploie de la cellulose ayant perdu sa structure fibreuse, comme, par exemple, la cellulose régénérée du xanthate, celle-ci se colore très fortement dans les mêmes conditions. La raison de la coloration plus intense de cette cellulose régénérée tiendrait, d'après Weber, à une hydrolyse qui aurait eu lieu dans la réaction donnant naissance à la cellulose régénérée, et qui produirait ainsi des groupes OH qui, précédemment, n'existaient qu'à l'état d'anhydrides. Mais si réellement ces colorations sont dues à la fonction acide des groupes OH de la cellulose, il est à prévoir que si l'on éthérifie ces groupements et neutralise ainsi leur fonction acide, les nouveaux dérivés devront être indifférents vis-à-vis de la base de la Rhodamine. C'est, en effet, ce qui a lieu. Si l'on prend le dérivé le plus acétylé obtenu jusqu'ici, c'est-à-dire la tétracétylcellulose et qu'on le traite par une solution benzénique de rhodamine (base), il ne se colore pas même après un long séjour dans la solution. De plus, si l'on saponifie partiellement le dérivé tétracétylé, on peut obtenir la triacétylcellulose qui doit contenir un groupe OH libre, et. par conséquent, si la théorie chimique précédente est exacte, doit pouvoir se teindre dans la solution benzénique de Rhodamine. L'expérience vérifie pleinement cette conception : la triacétylcellulose se teint avec la plus grande facilité dans une solution benzénique de Rhodamine Weber se propose d'étudier le phénomène quantitativement, mais ses expériences le mettent déjà en mesure de dire, dès à présent, que, dans aucune circonstance, la base n'est fixée quantitativement.

(1) *Zeitschrift für angewandte chemie*, 1898, p. 485.
(2) Weber. — *Färber Zeitung*, 1899, p. 1.

Léo Vignon (1) a prétendu — comme Möhlau l'avait fait déjà auparavant — que le coton plongé danc une solution bouillante de chlorhydrate de benzidine absorbe une certaine quantité de benzidine qui peut ensuite être diazotée sur fibre et combinée. Il a suivi la réaction quantitativement, soit en mesurant la quantité de colorant qui reste dans le bain, soit en pesant le coton avant et après la teinture. Il trouva que la benzidine et la tétraméthylbenzidine sont fortement absorbées, tandis que l'azobenzène et le diphényle en solution benzénique ne sont pas absorbés.

Il explique ces différences en admettant que le groupe diphényle, ou deux groupes phényliques unis par de l'azote, ne communiquent pas la substantivité, mais que celle-ci ne provient que des groupes AzH^2 ou $Az(CH^3)^2$. Il étendit aussi ses recherches aux diamines, et trouva que toutes les diamines qui donnent des azoïques substantifs sont absorbées par le coton.

Vers la même époque, Just (2) publia ses recherches dans le même sens. Il obtint un rose sur coton en teignant celui-ci dans une solution de chlorhydrate de benzidine contenant du sulfate de soude, diazotant et copulant sur fibre avec du β-naphtol.

Malheureusement on est amené à n'attacher qu'un crédit très relatif à toutes ces expériences, car les résultats auxquels elles ont conduit ont été contredits par Green et Levy (3), qui arrivent à la conclusion diamétralement opposée. D'après eux, la benzidine ne se fixe pas sur le coton. Deux échantillons de coton de 1 gramme chaque sont placés, l'un pendant un quart d'heure, l'autre pendant une demi-heure, dans une solution bouillante de 1 gramme de chlorhydrate de benzidine, les écheveaux sont lavés, les eaux de lavage ajoutées au bain, et la benzidine y est titrée.

La quantité de nitrite exigée par les 250 centimètres cubes doit être de 29 centimètres cubes.

Le bain de la première expérience demande	28,9
Le bain de la deuxième expérience demande.	29,1

La benzidine est donc tout entière restée dans le bain.

Les écheveaux, diazotés et copulés, ne fournissent pas de matière colorante ; le coton mercerisé agit absolument de même.

Du reste, Just n'obtient qu'un rose avec 3 °/₀ de benzidine, alors que cette quantité devrait donner un rouge corsé.

Malgré ces résultats, Léo Vignon (4) maintient ses conclusions, Green et Lévy les leurs, et la question en est là.

Comme on le voit, nos connaissances sur le processus de la teinture du coton avec les colorants substantifs sont plutôt moins avancées que celles que nous possédons sur la teinture de la laine.

Beaucoup de points sont encore dans une obscurité complète et nécessiteront bon nombre d'expériences pour les éclaircir.

Par exemple, il est admis par Wéber que l'addition de sel marin au bain de teinture a pour but de diminuer la solubilité de la matière colorante dans le bain et, par suite, d'augmenter la pression osmotique qui favoriserait la diffusion du colorant dans l'eau des réduits cellulaires. Or, on sait que les solutions aqueuses de rouge Congo sont jaune-brun, tandis que les nuances sur coton sont rouge violacé ; pourquoi la solution aqueuse est-elle violacée dans l'intérieur des cellules, tandis qu'elle est jaune brun à l'extérieur ? D'autre part, il semblerait que le sel que l'on ajoute possèderait, à côté d'une action purement physique, une action d'un autre ordre. Quand on examine attentivement une solution très diluée de rouge Congo à laquelle on ajoute quelques gouttes d'une solution de sel, on observe un léger changement dans la couleur de la solution ; elle tire plus vers le jaune. Le mieux est de diviser la solution en deux et de garder une partie comme témoin.

Le changement de la coloration est plus apparent encore avec des solutions diluées de colorants de la série du stilbène — jaunes stilbène, orangés stilbène (Clayton C°) — l'addition de sel rend la teinte plus orangée pour le cas des jaunes, et plus rouge pour le cas des orangés. L'addition de quelques gouttes de soude caustique provoque les mêmes effets. Si l'on rapproche ces constatations du fait connu, que les colorants directs sont teints sur bain contenant du sel marin, on peut se demander s'il n'y a pas là une relation inexpliquée ou inconnue entre les deux phénomènes. De toute façon, le rapide exposé de l'état actuel de nos connaissances nous a montré qu'il existe une grande différence entre la teinture des fibres animales et végétales, quoiqu'il soit quelquefois très difficile de se la représenter, comme, par exemple, dans les cas où le coton et la laine sont teints ensemble uniformément dans le même bain.

(1) *Revue générale des matières colorantes*, 1897, p. 221.
(2) *Chemiker Zeitung*, 1897, p. 139.
(3) Green et Levy. — *Revue des matières colorantes*, I, p. 378.
(4) *Revue des matières colorantes* 2, p. 28.

La différence la plus frappante se trouve dans le cas des colorants basiques ; ceux-ci se fixent sur les fibres animales à l'état de bases avec élimination de l'acide auquel ces bases étaient combinées, tandis qu'ils se fixent sur les fibres végétales sans perdre leur acide, par conséquent, à l'état de sels. Nous avons vu que, pour les fibres animales, beaucoup de faits parlent en faveur de la théorie chimique, et qu'il y en a aussi dont l'explication rentre plutôt dans l'ordre d'une théorie mécanique. De plus, il est légitime d'admettre que les forces chimiques et les forces mécaniques agissent simultanément, l'une ou l'autre étant prépondérante suivant les cas. D'après ce que nous savons pour les fibres végétales, il semble que jusqu'ici l'hypothèse de Weber, qui est, en quelque sorte, une modification de la théorie de la dissolution de Witt, réponde suffisamment aux résultats expérimentaux pour qu'elle puisse être adoptée jusqu'à nouvel ordre.

Il nous reste à souhaiter que de nouvelles expériences viendront accroître nos connaissances sur ce sujet, et que, par suite, les choses s'éclairciront peu à peu ; car, dans une question aussi délicate et aussi complexe, la méthode expérimentale seule est capable de décider en faveur de l'une ou l'autre théorie. Mais il est incontestable que l'obscurité qui règne dans la partie théorique des phénomènes de la teinture est principalement due à l'absence de connaissances quelque peu précises de la constitution des fibres, d'une part, et de la constitution des matières colorantes organiques, d'autre part.

DOSAGE DE L'ACIDE IODIQUE DANS LE NITRATE DE SOUDE

Par **M. R. Auzenat,**
Sous Directeur de la Dynamiterie de Paulilles.

Il est important de pouvoir doser avec exactitude l'acide iodique existant dans le nitrate de soude brut, certains échantillons contenant de 1 à 2 °/₀ d'iodate de soude.

La méthode de Beckurts indiquée par Lunge est plutôt qualitative, celle de Rammelsberg ne peut servir qu'au dosage des iodates en présence d'acides sans action sur l'iodure de potassium. C'est en modifiant légèrement celle-ci que je suis arrivé à effectuer le dosage dans les nitrates.

Si, à une solution d'iodate additionnée d'iodure de potassium, on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique, l'acide iodique réagit sur l'iodure de potassium avec mise en liberté d'iode ; l'agitation avec un solvant (sulfure de carbone ou benzine) fait passer l'iode dans celui-ci qui se colore en violet. En présence de nitrate, même dilué, l'acide sulfurique met en liberté de l'acide nitrique qui décompose l'iodure de potassium ; le perchlorate de potasse qui existe dans les nitrates bruts agit de la même façon. Au contraire, si à une solution diluée du nitrate on ajoute une très petite quantité d'acide acétique, l'acide iodique réagit seul sur l'iodure et colore le liquide en jaune caramel.

Pour le dosage, je procède de la façon suivante :

Sur un porte-tubes dont le fond est recouvert de papier blanc, je place 6 tubes à essais bien semblables, de 25 millimètres de diamètre et 18 centimètres de hauteur ; un trait indique sur chacun d'eux le niveau correspondant à 50 centimètres cubes. Dans le premier, je mets 10 cent. cubes d'une liqueur d'iodate de potasse à 1 gramme par litre ; dans le deuxième, 30 centimètres cubes d'une solution de nitrate brut à 33 grammes par litre ; dans le troisième, 35 ; dans le quatrième, 40 ; dans le cinquième, 45 ; et dans le sixième, 50 centimètres cubes. J'ajoute à chacun des 5 premiers tubes de l'eau distillée jusqu'au trait de graduation, puis dans tous les 6 d'abord, 2 centimètres cubes d'une solution d'iodure de potassium à 10 °/₀, et aussi rapidement que possible, cinq gouttes d'acide acétique cristallisable.

La couleur caramel apparaît aussitôt et devient homogène après une légère agitation. Au bout de dix minutes, on cherche à quel tube correspond le tube type comme intensité de coloration. Si les 5 tubes sont tous plus colorés que le type, on recommence l'essai avec 20 centimètres cubes de liqueur titrée d'iodate ou même plus ; si les 5 tubes sont moins colorés, on réduit au contraire la quantité du type.

Il est indispensable d'effectuer le remplissage de tous les tubes à chacun de ces essais, parce que la coloration varie avec le temps, et que la comparaison ne peut être faite que dans les mêmes conditions de durée.

Ainsi, avec des tubes moins colorés que le type, le titrage serait impossible par addition à l'un d'eux de liqueur type jusqu'à identité de coloration.

Dans les conditions d'expérience indiquées, le dosage se fait avec la même rapidité et la même exactitude qu'un dosage d'ammoniaque au Nessler.

SUR UNE NOUVELLE MÉTHODE DE MÉTHYLATION

Par **M. Maurice Prud'homme.**

Cette méthode repose sur l'action combinée de l'aldéhyde formique et de l'hydrogène naissant, en milieu acide. Elle m'a permis de transformer, en les méthylant, un certain nombre de matières colorantes et de leucobases, renfermant des groupes AzH^2.

L'équation de la réaction s'écrit simplement :

$$RAzH^2 + CH^2O + H^2 = RAzHCH^3 + H^2O.$$

Transformation de la fuchsine en violet hexaméthylé. — On chauffe doucement une solution de fuchsine, additionnée d'acide chlorhydrique, de zinc en poudre et d'aldéhyde formique, jusqu'à 75°-80°, pendant un quart d'heure environ. La liqueur incolore est filtrée, refroidie et oxydée, en présence d'acide acétique, avec 1 molécule de PbO^2, pour 1 molécule de fuchsine. Le plomb est éliminé au moyen de SO^4Na^2, et la matière colorante précipitée par NaCl. Le coton, mordancé au tanin et à l'émétique, se teint en un violet ne différant du violet hexaméthylé (*parafuchsine hexaméthylée*), que par son ton légèrement plus bleuâtre, ce qui doit tenir à ce que la fuchsine commerciale n'est pas de la p-fuchsine pure, mais un mélange de fuchsines en C^{19} et C^{20}.

Rhodamine du m aminophénol en rhodamine méthylée. — La rhodamine du m-aminophénol teint la laine et le coton mordancé au tanin en un orange, sans aucun intérêt. Traitée par l'aldéhyde formique, le zinc et l'acide chlorhydrique, elle se méthyle. Filtrée, la solution incolore se recolore peu à peu à l'air. La nouvelle rhodamine donne sur la laine, la soie et le coton mordancé au tanin les belles nuances rouges, d'un ton si spécial, des colorants de cette classe.

Thionine en bleu méthylène. — Le bleu méthylène représente la thionine (*violet Lauth*) tétraméthylée. La transformation, dans les conditions déjà indiquées, se fait aisément. Des teintures, opérées avec des prises d'essai successives, réoxydées à l'air, conduisent à l'identification du nouveau colorant avec le bleu méthylène. Quand l'action des réactifs est poussée plus loin, on obtient un second colorant qui teint le coton, tanin et émétique, en un bleu beaucoup plus vert que le bleu méthylène. Il est probable que la méthylation, après avoir porté sur les groupes aminogènes, s'effectue aussi sur le groupe imide, AzH, de la leucobase du bleu méthylène.

$(CH^3)^2Az\langle\bigcirc\rangle AzH\langle\bigcirc\rangle Az(CH^3)^2$ — S

(Leucobase du bleu méthylène).

$(CH^3)^2Az\langle\bigcirc\rangle Az.\ CH^3\langle\bigcirc\rangle Az(CH^3)^2$ — S

(Leucobase méthylée).

D'après Bernthsen, ce dernier corps s'oxyderait, en donnant un bleu ressemblant assez au bleu méthylène, mais fournissant en teinture des nuances différentes.

Le bleu méthylène, traité directement par CH^2O, Zn et HCl, donne le même colorant bleu-verdâtre.

Transformation des safranines. — On chauffe une dissolution de phénosafranine à 1 gramme par litre, en présence de Zn et HCl, vers 75°-80°, jusqu'à réduction et décoloration complète. A ce moment, l'addition de CH^2O recolore instantanément la liqueur en rouge violacé. Une partie de celle-ci filtrée et précipitée par NaCl sert à teindre le coton mordancé en tanin. La nuance ressemble à celle du *rouge neutre* de Witt. Si l'on prolonge de quelques minutes la réaction, le rouge violacé se transforme en violet. Finalement, après une durée d'action d'environ 1/2 heure, le liquide incolore filtré se réoxyde peu à peu et se recolore en *bleu*. Le colorant précipité au moyen de NaCl teint en *bleu violacé* le coton, tanin et émétique, la laine et la soie.

Cette nouvelle couleur pourrait être une *induline*. Dans SO^4H^2 elle se dissout en olive, qui par dilution devient gris bleuâtre. Généralement les safranines donnent avec SO^4H^2 une solution verte, que la dilution rend bleue, puis violette.

Peut-être qu'en dehors de la méthylation des groupes aminogènes il s'en produit une sur l'azote de l'azonium, par remplacement de l'hydrogène du leucodérivé fixé à l'azote. On a vu plus haut que CH^2O agit comme oxydant sur le ou les H du leucodérivé de la safranine.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE. — ÉLECTROCHIMIE

Contribution à l'étude de l'électrolyse des chlorures alcalins.

Par **M. F. Fœrster.**

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, VI, p. 11).

Il y a dix ans que les recherches de Fogh, effectuées à Dresde sous la direction de Hempel, nous ont renseigné sur les phénomènes les plus importants de l'électrolyse des solutions neutres de chlorures alcalins. Il montra que, par électrolyse simple, sans diaphragme, il se forme dans la solution de l'hypochlorite et du chlorate comme lorsqu'on dirige un courant de chlore dans une solution alcaline, mais qu'en outre une fraction notable de ces sels est réduite par l'hydrogène formé à la cathode et qu'il se dégage de l'oxygène libre à l'anode.

Je m'occuperai spécialement ici des recherches effectuées par M. Müller au laboratoire de Dresde, sur les bases des expériences si claires et si serrées d'Œttel [1], recherches dont il m'a autorisé à parler en son nom, ainsi que des miennes propres faites au même point de vue en collaboration avec M. Jorre [2].

Le but de nos recherches était exclusivement théorique. Or, au commencement de notre travail, l'état de la théorie était, pour ces phénomènes, le suivant :

Haber [3] avait trouvé que, dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique dilué (1/3 normal à 1/30 normal), les 30 % environ du courant employé forment de l'acide chlorique et de l'acide perchlorique. D'autre part Œttel observait que, dans une solution fortement basique de chlorures alcalins, la quantité de chlorate formé atteignait les 60 % du courant employé, tandis qu'on remarquait une forte diminution dans la production d'hypochlorite. Haber admet que dans ces deux cas les ions Cl et OH se déchargent en même temps et se réunissent pour former de l'acide chlorique, et que celui ci, en solution alcaline, est aussitôt neutralisé. Ce phénomène est exprimé par l'équation :

$$(1) \qquad \overline{Cl} + 5\,\overline{OH} = HClO^3 + 2\,H^2O$$

Il se produit en solution acide ou alcaline et joue un rôle prépondérant parmi les autres réactions ; il détermine aussi la formation électrolytique de chlorate en solution neutre, et l'hypochlorite, qui se forme toujours dans le dernier cas, se forme suivant un mécanisme tout analogue exprimé par l'équation :

$$(2) \qquad \overline{Cl} + \overline{OH} = ClOH.$$

L'ancienne manière de voir, suivant laquelle le chlore, mis en liberté à l'anode, réagit, comme dans les conditions chimiques ordinaires, sur l'alcali formé à la cathode, le point de vue des réactions « secondaires » est rejeté par Haber au second plan, et, quoi qu'il le considère comme possible, il lui préfère celui de la réaction « primaire » dans la formation électrolytique des chlorates et des hypochlorites. Bientôt après ce travail, il en parut un autre de M. Wohlwill [4] qui, se basant sur les points anguleux découverts par Nernst et Glaser, prouvait que, dans une solution très faiblement alcaline de chlorure de sodium, les ions chlore doivent se décharger de façon à donner du chlore gazeux, de sorte que l'hypochlorite formé ne peut l'être que par une réaction « secondaire ». Montrant ensuite qu'en solution fortement alcaline la formation de chlorate est d'autant plus favorisée, au détriment de celle d'hypochlorite, que le potentiel à l'anode est plus élevé, que donc, pour une teneur en alcali donnée, le rapport des ions Cl et OH doit se modifier lorsque le potentiel à l'anode s'élève, de façon à favoriser la production de chlorate, Wohlwill en concluait que l'équation donnée par Haber nécessitait une trop grande quantité d'ions OH pour être exacte. Il admettait que là aussi il se forme de l'hypochlorite par réaction secondaire et qu'il est transformé en chlorate à l'anode suivant la réaction primaire.

$$(3) \qquad 2\,\overline{ClO} + \overline{OH} = HClO^3 + \overline{Cl}.$$

On doit faire remarquer que cette conclusion n'est pas nécessaire. Il se dégage, en effet, beaucoup d'oxygène libre durant la formation électrolytique des chlorates en solution alcaline, mais cela peut aussi bien prouver un excès d'ions hydroxyle, et l'élévation du potentiel à l'anode peut justement faire admettre le point de vue de Haber.

Wohlwill était cependant d'accord avec Haber sur ce point qu'il croyait pouvoir appliquer, sans autres, ses résultats obtenus avec des solutions alcalines aux solutions neutres.

C'est justement là contre que s'est élevé Œttel [5] s'appuyant sur ses recherches expérimentales, qui embrassent les phénomènes de l'électrolyse des chlorures alcalins aussi bien en solution neutre qu'en solution basique ; il donna comme conclusion que *la formation électrolytique des chlorates peut s'effectuer suivant deux processus différents.* L'un, c'est la formation préliminaire d'hypochlorite qui est transformé en chlorate à l'anode soit par un excès de chlore, soit par oxydation ; c'est ce qui se passe en solution neutre ou faiblement alcaline. En solution fortement alcaline, le chlorate se produit surtout par union directe du chlore et de l'oxygène à l'anode.

(1) Œttel. — *Zeitschrift für Elecktrochemie*, I, 354 et 474.
(2) *Journal für prakt. Chemie*, NE, 59, p. 53. — (3) *Zeitschrift für Anorg. Chemie*, 16, 198 et 329.
(4) *Zeitschrift für Elektrochemie*, 5, 52. — (5) Œttel. — *Zeitschrift für Elektrochemie*, 5, I.

La question qui se pose, de savoir si c'est la réaction primaire ou la réaction secondaire qui doit être admise, ne peut être résolue si l'on n'approfondit pas la marche de la réaction du chlore sur les alcalis pour donner naissance aux chlorates et aux hypochlorites.

Une recherche spéciale était nécessaire, car les différents travaux sur la question sont peu clairs et contradictoires. Elle montra, et cela concorde avec les résultats de Gay-Lussac, qu'il ne se forme que de l'hypochlorite tant qu'il n'y a pas excès de chlore. Dès que cet excès se produit, l'hypochlorite se transforme en chlorate, et cela plus ou moins rapidement suivant la proportion d'hypochlorite existant. Ce n'est qu'au-dessus de 70°, mais surtout au-dessus de 90°, que, sans excès de chlore, il se forme aussi du chlorate avec une vitesse notable suivant l'équation.

$$3\,KOCl = 2\,KCl + KO^3Cl$$

en tous cas, cette réaction n'est jamais accompagnée d'un dégagement d'oxygène. L'action d'un excès de chlore provient de la faible acidité qu'il donne à la solution ; on peut provoquer, d'une façon identique, la formation de chlorate en ajoutant un peu d'acide à une solution neutre d'hypochlorite. On met ainsi en liberté une faible quantité d'acide hypochloreux qui oxyde, et cela a été parfaitement prouvé, le chlorure aussi bien que l'hypochlorite.

(4) $$2\,HOCl + \overset{+}{Na} + \overset{-}{ClO} = \overset{+}{Na} + \overset{-}{ClO^3} + 2\,\overset{+}{H} + 2\,\overset{-}{Cl}$$

(5) $$3\,HOCl + \overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl} = \overset{+}{Na} + \overset{-}{ClO^3} + 3\,\overset{+}{H} + 3\,\overset{-}{Cl}.$$

L'acide chlorhydrique libre ainsi formé sépare une nouvelle quantité d'acide hypochloreux ou, s'il ne reste plus suffisamment d'hypochlorite, réagit sur l'acide hypochloreux encore existant pour former du chlore.

(6) $$HOCl + \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} = H^2O + Cl^2.$$

On peut ramener à ce phénomène d'oxydation tous les modes de formation purement chimiques des sels des acides oxygénés du chlore en solution aqueuse (à part la seule exception que l'on vient de mentionner). Le temps nécessaire à la réaction est d'autant plus court que la température est plus élevée et que la concentration en hypochlorite ou en chlorure est plus grande ; quand celle-ci descend à 0,1 gr. d'hypochlorite pour 100 grammes de solution, sa transformation en chlorate n'est pas seulement excessivement lente, elle cesse même d'être complète.

Dès lors il s'agissait de comparer ces phénomènes avec ceux qu'on observe dans l'électrolyse des solutions neutres de chlorures alcalins. Pour étudier à fond celle-ci, on déterminait, à intervalles de temps déterminés, la formation de chlorate et celle d'hypochlorite, on analysait les gaz produits et l'on calculait le rendement de la façon indiquée par Œttel.

On effectua deux essais, chacun sur 500 centimètres cubes d'une sotution à 30 $^0/_0$ de NaCl, en employant un courant de 4,5 amp., c'est-à-dire une densité de courant de 0,075 amp./cm² à l'anode et de 0,18 amp./cm² à la cathode ; le premier de ces essais fut effectué à 10°-18° et dura huit heures ; le second à 55° dura dix-huit heures.

Les résultats obtenus durant les huit premières heures sont réunis dans les tableaux ci-dessous ; une augmentation de la durée de l'électrolyse n'en modifie pas le sens. Les quantités d'hypochlorite et de chlorate trouvées sont calculées en centigrammes d'oxygène. L'oxygène dégagé à l'anode et la réduction qui s'effectue à la cathode sont exprimées en centièmes du courant employé.

Electrolyse d'une solution neutre de NaCl a 10°-18° et a 50°

Temps (heures)	Chlorate		Hypochlorite		Oxygène		Réduction	
	à 10°-18°	à 50°	à 10°-18°	à 50°	à 10°-18°	à 50°	à 10°-18°	à 50°
1	0,7	2	8	9	4	8	24	41
2	1,7	5	11	11	7	12	36	53
3	4	9	22	11	10	12	45	54
4	7,5	13,5	26	11	13	12	52	54
5	11,5	18	28	11	15	12	53	54
6	16,5	23	28	11	16	12	53	54
7	21	28	28	11	16,5	12	53	54
8	26,5	32	28	11	16,5	12	53	54

Comme on le savait déjà, on voit que la quantité d'hypochlorite formé croît d'abord régulièrement, à basse température, puis plus lentement à mesure que l'électrolyse s'avance.

La courbe figurative de la production de chlorate demeure stationnaire tant que celle de l'hypochlorite demeure très faible, mais elle monte brusquement dès que la courbe de l'hypochlorite devient horizontale, c'est-à-dire dès que le chlorate devient le seul produit appréciable de l'électrolyse et que la quantité qui s'en forme devient proportionnelle au temps écoulé (tant que le phénomène n'est pas troublé par la formation de perchlorate).

On ne peut expliquer ces résultats qu'en admettant que l'hypochlorite est le premier produit qui se forme dans l'électrolyse et est le point de départ de la production de chlorate. Plus la concentration de l'hypochlorite croît, plus celui-ci se transforme rapidement en chlorate, et le point où cette concentration devient constante est aussi celui ou l'équilibre s'établit entre la production et la destruction de l'hypochlorite.

On voit qu'à haute température, la production d'hypochlorite devient bien plus rapidement constante qu'à basse température ; la concentration est encore très faible lorsqu'elle devient constante et la production de chlorate dépasse celle d'hypochlorite beaucoup plus tôt.

Les courbes de rendement ne sont cependant pas sensiblement différentes à chaud et à froid, car la solution diluée d'hypochlorite éprouve à chaud à peu près la même perte par réduction cathodique que la solution concentrée à froid.

La réduction à la cathode suit dans les deux cas la même marche que la concentration en hypochlorite ; elle devient constante en même temps que celle-ci. Ceci provient du fait, observé par Œttel, que l'hypochlorite seul, au moins avec des électrodes de platine, est réduit à la cathode, à l'exclusion du chlorate.

Le dégagement d'oxygène à l'anode suit aussi la formation d'hypochlorite et devient aussi constant. On en déduit, comme l'ont déjà fait Œttel et Fogh, que c'est à l'hypochlorite qu'est due la production d'oxygène à l'anode.

Haber a cherché à ramener la formation de ce gaz à la décharge des ions OH. Comme il se dégage du chlore dès qu'on commence à électrolyser une solution neutre, elle devient alcaline et les ions hydroxyles doivent dès lors perdre plus facilement leur charge électrique. Or, on remarque qu'il se dégage si peu de chlore que la solution est 0,001 à 0,0001 alcaline normale, qu'en outre ce dégagement cesse quelques minutes après la fermeture du circuit, tandis que la production d'oxygène ne devient constante qu'au bout de plusieurs heures; la formation de ces deux corps est donc tout à fait indépendante. On peut cependant, non seulement au commencement de l'électrolyse, mais durant tout son cours, déceler la présence de chlore libre à l'anode. Si, par exemple, on utilise comme anode une capsule de platine placée dans un mélange réfrigérant, on observe, pour une densité de 0,04 à 0,05 amp./cm^2, une production abondante d'hydrate de chlore $Cl^2 + 10 H^2O$ qui, sous forme de croûtes, remonte à la surface du liquide, et là dégage du chlore. Il est cependant très peu probable, comme semblent du reste l'indiquer les expériences de Wohlwill, que les ions Cl se déchargent à l'anode pour donner du chlore libre et que les ions OH, en si faible quantité dans la solution, arrivent aussi à l'anode.

C'est à une forte quantité d'ions OH à l'anode que Haber attribue justement la production de chlorate ; l'hydrolyse de l'hypochlorite qui se forme ensuite maintient la concentration en ions OH au titre voulu. Il est clair que les résultats ci-dessus peuvent s'interpréter ainsi. Pour en vérifier la possibilité, on ajouta de la soude à une solution à 25 $^0/_0$ de NaCl, en quantité égale à celle qui devait se produire par hydrolyse du dixième du poids final d'hypochlorite formé en solution neutre et froide, et on électrolysa ce liquide dans des conditions identiques aux précédentes. Mais, là aussi, il ne se forma durant la première heure que de l'hypochlorite, et seulement ensuite du chlorate. Le diagramme des courbes présentait encore le même aspect que dans les expériences précédentes. Il aurait donc fallu que beaucoup plus des 10 $^0/_0$ se fût hydrolysé en admettant l'hypothèse de Haber ; c'est peu vraisemblable et il ne semble pas que les faits confirment la manière de voir d'après laquelle le dégagement d'oxygène à l'anode, dans l'électrolyse d'une solution neutre de chlorure alcalin, provient de la décharge d'ions OH, pas plus que la théorie sur la formation du chlorate qui en dépend.

Admettons au contraire que les anions de l'hypochlorite, formés par réaction secondaire du chlore sur la base libre provenant de la cathode, prennent part, en nombre toujours plus grand, à mesure qu'ils se forment, aux réactions électrolytiques ; il devient vraisemblable que ces anions se comportent suivant la règle générale des anions des acides oxygénés, qu'ils perdent leur charge en provoquant un dégagement d'oxygène et rentrent en solution en formant de l'acide hypochloreux libre. De cette façon on n'explique pas seulement la relation existant entre la formation d'hypochlorite et le dégagement d'oxygène, on prouve encore la production d'acide hypochloreux libre dont la présence est nécessaire, d'après ce que l'on a vu ci-dessus, pour que l'hypochlorite formé à l'anode s'oxyde en chlorate.

Cette façon d'envisager les faits est assez voisine de celle d'Œttel qui voit, dans un excès de chlore libre à l'anode, l'agent qui produit le chlorate; et certes il doit jouer là, comme dans les réactions chimiques ordinaires, un certain rôle. Les observations qu'on a pu faire sur la formation électrolytique des chlorates en solution faiblement acide confirment la théorie que nous proposons.

Si l'on opère en solution fortement acide, l'alcali libéré à la cathode sera plus ou moins neutralisé durant son parcours vers l'anode et il se dégagera à l'anode plus ou moins de chlore libre qui, ne rencontrant pas d'hydroxyle, ne peut se combiner. La solution, perdant de l'hydrogène et du chlore, éléments de l'acide chlorhydrique, va tendre à devenir neutre.

Au contraire, si l'acidité de la solution est très faible, il ne se dégagera pas de chlore, mais une partie seulement de l'acide hypochloreux libre provenant de l'anode sera neutralisée. Cet acide, rencontrant de l'hypochlorite, non plus comme dans une dissolution neutre seulement au voisinage immédiat de l'anode, mais encore à une certaine distance de celle-ci, la transformation en chlorate sera favorisée, la réduction de l'hypochlorite à la cathode diminuée et par conséquent le rendement s'élèvera.

On peut acidifier très faiblement la solution en lui ajoutant un acide faiblement dissocié en même temps qu'un sel alcalin de cet acide ; comme tels, on connaît surtout les acides organiques, mais ils sont, y compris l'acide acétique, oxydés par l'acide hypochloreux. Le seul procédé qu'on puisse employer est donc d'ajouter du bicarbonate en dirigeant continuellement dans la solution de l'acide carbonique.

On a réuni dans le tableau suivant les résultats obtenus dans cet ordre d'idées. Ces données ne doivent pas être prises comme termes de comparaison entre les divers procédés au point de vue technique, elles ont toutes été obtenues dans les mêmes conditions de courant et de concentration, on a employé toujours le même volume d'électrolyte et elles n'ont qu'une utilité théorique.

TABLEAU I

Essai N°	Composition de 100 cm³ de l'électrolyte	Durée de l'essai	Rendement en °/₀	Réduction en °/₀	Oxygène dégagé en °/₀	Gr. hypochlorite total compté en oxygène	Température
1	25 gr. NaCl solution neutre	7	32,3	51,4	16,3	2,76	10°
		4	33,1	54,5	12,4	1,15	50°
2	25 gr. NaCl et 0 gr. 8 $NaHCO^3$	5	51,9	34,7	14,2	1,42	18°
		5	41,2	36,8	22,0	—	50°
	25 gr. NaCl et 2gr,4 $NaHCO^3$	5	51,0	23,2	25,8	0,24	50°
3	30 gr. $CaCl^2$ solution neutre	4	85,2	3,5	11,3	2,54	10°
		4	82,6	6,5	10,9	0,90	50°
	25 gr. NaCl et 3 grammes $Ca(OH)^2$	7 1/2	42,3	40,8	17,0	2,65	18°
		5	50,6	29,1	20,3	1,54	50°
	25 gr. NaCl et 2gr,5 $CaCl^2$	4 1/2	78,1	13,8	8,1	0,67	50°
4	25 gr. NaCl et 1 gr. NaOH	3	58,1	10,3	31,6	—	10°
		3	52,8	1,2	46,6	—	50°

Tous les nombres de ce tableau se rapportent à un point de l'électrolyse où la réduction, le dégagement d'oxygène et la concentration en hypochlorite sont devenus constants. Comme tous les essais n'ont pas eu même durée, on n'a pas donné les quantités de chlorate obtenues, mais, à leur place, les rendements en courant déterminés par l'analyse des gaz.

L'action d'une addition de bicarbonate en présence d'acide carbonique libre, mentionnée aussi dans le brevet allemand n° 83536 de la « Elektricitäts-Aktiengesellschaft » Schukert et Cie, est bien, comme on peut le voir par les essais 1 et 2, d'accord avec la théorie. La teneur en hypochlorite de la solution et la réduction diminuent, et plus la teneur en bicarbonate est élevée, plus le rendement, comparé à celui de la solution neutre, est avantageux.

On peut aussi maintenir la solution faiblement acide en lui enlevant continuellement de faibles quantités d'alcali. Cela se produit, comme Bischoff et moi l'avons montré (1), dans l'électrolyse d'une solution neutre de chlorure de calcium, la chaux, vu sa faible solubilité, se séparant toujours en faible quantité, à l'état solide, à la cathode. Si les ions OH arrivent en trop faible quantité à la cathode c'est la réaction

$$(7) \qquad \overline{\mathrm{OH}} + \mathrm{Cl}^2 = \mathrm{HOCl} + \overline{\mathrm{Cl}}$$

qui a lieu, et de l'acide hypochloreux libre entre en solution. Dans ces conditions le revêtement de chaux à la cathode empêche presque totalement la réduction de l'hypochlorite, de telle sorte que celui-ci s'accumule en assez forte quantité dans la solution malgré la présence d'une proportion relativement grande d'acide libre (voir essai 3).

C'est aussi sur cette remarquable proportion que repose le brevet de Kellner pour la préparation des chlorates (brevet allemand n° 90060) suivant lequel une addition de chaux à une solution de chlorure alcalin élève le rendement. Les nombres de l'essai n° 3, se rapportant à ce cas, montrent qu'il faut rapporter cette élévation à une diminution du chiffre de réduction. En corrélation avec ces faits, plus une solution neutre de chlorure alcalin contient de sels de chaux, plus elle s'approprie à la fabrication électrolytique des chlorates. C'est ainsi qu'on peut élever considérablement le rendement en chlorate en ajoutant à une solution de chlorure de sodium une quantité suffisante de chlorure de calcium. Cela montre bien que ce n'est pas, comme le croit Haber, en introduisant des hydroxyles que la chaux favorise la réaction dans le procédé Kellner.

Œttel (2) a bien montré que, dans l'électrolyse des chlorures alcalins contenant de la chaux, il peut se produire à la cathode un tel revêtement de chaux qu'il se dégage du chlore libre de la solution. On peut aisément remédier à cet inconvénient en employant, comme le faisait déjà Fogh, des électrodes horizontales et en plaçant la cathode au-dessus de l'anode, de telle sorte que le chlore et la chaux puissent se rencontrer. Les derniers résultats de l'essai n° 3 ont été obtenus de cette façon, l'expérience dura dix-huit heures et on obtint un rendement moyen de 84 °/₀. Il est plus simple et meilleur, au point de vue industriel, d'employer un grand volume de solution et des électrodes verticales, et, par une agitation convenable de l'électrolyte, d'amener le chlore en contact avec la chaux avant qu'il se dégage de la solution. Dans un essai de ce genre, effectué sur trois litres d'une solution à 25 °/₀ de NaCl et 2,5 °/₀ $CaCl^2$, avec 5 ampères, soit une densité de 0,08 amp./cm², sur 5 volts, entre 50-60°, essai qui dura cent quarante-quatre heures, il ne se dégagea que de faibles quantités de chlore, et surtout durant le premier jour ; le rendement variait entre 70 et 80 °/₀ du rendement théorique.

Nos essais avaient aussi pour but de déterminer les conditions les plus avantageuses pour la production électrolytique des chlorates.

(1) *Zeitschrift für Elektrochemie*, 4, 464. — (2) Œttel. — *Zeitschrift für Elektrochemie*, 5, I.

Celles-ci sont les suivantes :

1° Elimination de la réduction à la cathode (par exemple par formation de chaux, ou, comme le recommande Muller [1] par addition, de chromate de potasse à la solution).

2° Maintien d'une faible acidité de la solution pour obtenir de l'acide hypochloreux libre.

3° Emploi de volumes de solution suffisamment considérables par rapport à l'intensité du courant, agitation de l'électrolyte pour rendre aussi complètes que possible les réactions secondaires.

4° Ne pas opérer à une température inférieure à 40° d'abord dans le but défini ci-dessus, ensuite pour diminuer la tension aux bornes du bain, enfin pour diminuer la production de perchlorate.

On peut donc envisager comme possible un procédé dans lequel on ajouterait à la solution de chlorure alcalin du chromate de potasse ; on chaufferait cette solution à 40° et on électrolyserait en faisant passer un courant lent d'acide carbonique. De fait on a pu obtenir de cette façon un rendement de 72 °/₀ du rendement théorique et il n'est pas impossible qu'on puisse l'améliorer encore.

Les phénomènes qui se passent dans le compartiment anodique des électrolyseurs à diaphragme présentent une certaine anologie avec ceux que nous venons d'étudier. Ici aussi les ions OH provenant de la cathode rencontrent un excès de chlore et fournissent, d'après l'équation 7, de l'acide hypochloreux libre. Des essais nombreux et effectués avec le plus grand soin ont montré qu'en employant une anode de platine iridié, il n'existait dans le compartiment des anodes que de l'acide hypochloreux libre et non pas ses sels. Cet acide, arrivé à une certaine concentration, oxyde le chlorure en chlorate et, si l'on emploie des électrodes de charbon, elles se trouveront en présence d'un oxydant énergique. A ce point de vue il y a des recherches intéressantes à faire sur les électrolyseurs à diaphragme et à anodes de charbon ; le chlorure et le charbon concourent à réduire l'acide hypochloreux et, suivant les conditions des essais, on doit s'attendre à des résultats très variés. En tous cas, les essais de Winteler relatifs à cette question ne permettent pas d'éclaircir ces phénomènes.

Bien qu'ayant reconnu que notre théorie était utile à la compréhension de bien des phénomènes, nous avons voulu en vérifier les bases de plus près, et ceci expérimentalement. Nous avons supposé que les anions de l'hypochlorite prennent part à l'électrolyse et forment ainsi à l'anode de l'acide hypochloreux libre. Bien qu'on ne puisse déterminer dans quel rapport les ions $\overline{\text{ClO}}$ et les ions $\overline{\text{Cl}}$ sont à l'anode, on peut conclure du fait que le dégagement d'oxygène est abondant dès le commencement de l'électrolyse, et qu'il croît lorsque la densité de courant diminue, que les anions de l'hypochlorite perdent plus facilement leur charge électrique que les ions $\overline{\text{Cl}}$. On peut le vérifier en étudiant les phénomènes qui se produisent à l'anode dans une solution d'hypochlorite pur.

Pour obtenir cette solution, on neutralisa exactement par de la soude de l'acide hypochloreux obtenu suivant le procédé de Balard. On versait 50 centimètres cubes d'une solution contenant 5,6 gr. NaOCl, correspondant à 1,2 gr. d'oxygène, dans un vase poreux de Pukall plongeant dans une solution de soude qui servait de liquide cathodique. On électrolysait ensuite durant une heure avec 1 ampère, ce qui faisait une densité de courant de 0,05 amp./cm² à l'anode.

D'après notre théorie, il devait se produire de l'oxygène et de l'acide hypochloreux libre. Ce dernier devait en outre oxyder l'hypochlorite en excès en chlorate. Il ne devait, par cette réaction secondaire, se produire aucune augmentation de l'oxygène actif de la solution ; si l'on en constatait une, c'est qu'il y avait oxydation « primaire » par l'oxygène à l'anode. De fait, on l'a toujours observée en faible proportion. Dans le tableau ci-dessous, on a consigné les résultats obtenus en posant égale à 100 la quantité d'oxygène à l'état d'hypochlorite existant au commencement de l'expérience. On a indiqué les quantités d'oxygène, correspondant à l'hypochlorite encore existant à la fin de l'expérience, celle correspondant au chlorate formé à partir de l'hypochlorite détruit, ainsi que celle entrée en solution à la suite de la réaction primaire ; cette dernière est exprimée en °/₀ de l'hypochlorite primitif. On voit qu'il se forme bien une notable proportion de chlorate à l'anode par réaction secondaire, dans l'électrolyse d'une solution d'hypochlorite et que, particulièrement en solution à 4 °/₀ de soude, cette action secondaire se passe de telle sorte que, même dans ces conditions, il se produit directement de l'acide hypochloreux libre qu'on peut déceler à l'anode.

TABLEAU II

Sur 100 parties d'oxygène à l'état d'hypochlorite initial on a trouvé après une heure d'électrolyse :	En solution neutre à 18°	En solution alcaline normale	
		à 18°	à 50°
A l'état d'hypochlorite encore existant	47,9	74,3	38,1
A l'état de chlorate	55,1	25,7	61,9
Produit par oxydation « primaire »	12,4	19,2	2,8

Suivant l'équation (4) il faut que, pour chaque ion $\overline{\text{ClO}}$ disparu de la solution, il se produise un ion $\overline{\text{Cl}}$; en solution neutre, le rapport des concentrations était cependant. à la fin de l'essai, $\overline{\text{ClO}} : \overline{\text{Cl}} = 4 : 5$ et il commençait seulement à se dégager des traces de chlore. Ce fait justifie bien l'hypothèse que nous avons émise, que les ions $\overline{\text{ClO}}$ perdent plus facilement leur charge électrique que les ions $\overline{\text{Cl}}$.

D'un autre côté, ces essais montrent qu'il se produit aussi une oxydation directe de l'hypochlorite pur

(1) *Zeitschrift für Elektrochemie*, 5, 469.

produit à l'anode, elle n'a cependant qu'un caractère accessoire par rapport à la formation « secondaire » du chlorate et devient à peu près négligeable quand on opère à une température suffisamment élevée.

Toutes les expériences bien établies que nous connaissons sont donc d'accord avec notre théorie, et l'on peut, grâce à elle, expliquer les phénomènes qui se passent à l'anode durant l'électrolyse.

Il reste à examiner comment cette théorie s'applique aux observations faites par Œttel sur l'électrolyse des solutions fortement basiques des chlorures alcalins. Cet expérimentateur a prouvé qu'une solution contenant, pour 100 centimètres cubes, 0,3 gr. KOH et 20 grammes KCl, ne se comporte pas d'une façon essentiellement différente d'une solution neutre, et en effet il a pu y remarquer, en suivant le procédé déjà décrit, la formation d'hydrate de chlore à l'anode. S'il se dégage du chlore dans une solution faiblement alcaline de chlorure, il se forme de l'hypochlorite avec l'excès de base, et il se produit autour de l'anode une couche comparativement plus concentrée en ce sel que dans une solution neutre. La transformation en chlorate doit être plus rapide, et c'est en effet ce qui a été constaté expérimentalement. On peut donc appliquer exactement les mêmes raisonnements à une solution faiblement basique qu'à une solution neutre.

On pouvait cependant se demander s'il fallait considérer de la même façon les solutions fortement alcalines dont l'électrolyse présente des caractères si particuliers. Si la formation de chlorate est due aussi dans ce cas à une réaction « secondaire », l'hypochlorite doit arriver à une assez grande stabilité lorsque la concentration en base libre s'élève et l'on peut s'attendre à ce que, à partir d'un certain point, la concentration en hypochlorite recommence à croître par rapport à celle du chlorate. Les essais relatés dans le tableau II, effectués avec une solution d'hypochlorite fortement alcaline, montrent que la formation du chlorate est influencée, et en outre qu'une élévation de température, même en présence d'une forte proportion d'alcali, favorise la production de chlorate aux dépens de l'hypochlorite.

Pour pouvoir généraliser les résultats d'OEttel, on a tout d'abord étudié l'effet de quantités croissantes d'alcali dans l'électrolyse (durée de 1 heure) d'une solution à 20 % de NaCl. On notait les quantités d'hypochlorite et de chlorate formées, en prenant soin de maintenir la température aussi constante que possible et de diminuer, autant qu'on le pouvait, la réduction cathodique. On y réussit en versant 200 centimètres cubes de l'électrolyte dans une capsule de platine, servant d'anode, qu'on refroidissait extérieurement et en prenant comme cathode le fond d'un creuset de platine dans lequel on faisait circuler de l'eau.

La densité à l'anode était de 0 045 amp.–cm², la température de l'électrolyte ne s'élevait pas au-dessus de 5°, celle de l'anode était voisine de 0°.

Dans le tableau ci-dessous on trouvera les résultats expérimentaux, calculés en centigrammes d'oxygène, pour des concentrations en soude croissante.

% de soude	Chlorate	Hypochlorite	% de soude	Chlorate	Hypochlorite
0,5	31	40	2	60	1
1	44	9	3	55	1
1,5	70	2	4	55	1

On voit que, lorsque la teneur en alcali croît jusqu'à 1 %, la production d'hypochlorite diminue rapidement, tandis que celle de chlorate s'accroît. Pour 1,5 % de NaOH, celle-ci présente un maximum, puis diminue, rapidement d'abord, lentement ensuite.

La production d'hypochlorite, très faible à partir de 1,5 % de soude, demeure ensuite constante.

On ne remarque pas que de fortes teneurs en alcali favorisent la production d'hypochlorite, et de ce chef il faut rejeter l'explication des phénomènes de l'électrolyse qui se base uniquement sur des réactions secondaires.

Les observations faites sur l'influence de la température pour la production d'hypochlorite et de chlorate conduisent au même résultat. La solution étudiée contenait 20 % de NaCl et 4 % de soude. On employait comme anode une capsule de platine maintenue à la température voulue dans un bain d'eau chaude. La densité à l'anode était de 0,645 amp.-cm² ; la durée des expériences de 1 heure.

Température	Hypochlorite	Chlorate	Température	Hypochlorite	Chlorate
10°	0,4	55	53°	1,4	31
32°	0,9	40	75°	3,5	—

Le fait que, pour cette densité de courant, la production d'hypochlorite augmente avec la température, tandis que celle de chlorate diminue, et cela pour des solutions fortement basiques, avait été déjà observé par Œttel. Il est en contradiction avec la supposition qu'on avait faite.

La formation de chlorate n'est pas due à une réaction « secondaire » dans des solutions fortement alcalines, puisque, lorsque la température s'élève, elle suit une marche absolument opposée à celle qu'on observe pour les solutions neutres.

Tout ceci nous montre donc de la façon la plus évidente que les phénomènes de l'électrolyse des chlorures alcalins en solution fortement basique sont essentiellement différents de ceux qui se passent en l'absence de tout excès d'alcali. Les raisonnements faits sur l'un des cas ne peuvent nullement s'appliquer au second.

Si nous considérons que les phénomènes électrolytiques en solution neutre peuvent se rapporter principalement à des réactions secondaires, et concordent avec ceux qu'on observe dans l'action du chlore gazeux sur les alcalis, il ne reste, pour expliquer ce qui se passe en solution fortement alcaline,

qu'à admettre un seul fait : la formation « primaire » de chlorate à l'anode. C'est ce qu'ont montré toutes les recherches.

Le passage d'une des réactions à l'autre se fait d'une façon continue lorsque l'on élève la teneur en base libre.

Nous avons signalé que si l'électrolyte contient de très faibles traces d'alcali, sa réaction essentielle est encore une réaction « secondaire. » Les expériences relatées dans les tableaux ci-dessus conduisent à la conclusion que, pour des quantités croissantes d'alcali, la réaction « primaire » remplace peu à peu la réaction « secondaire » jusqu'à produire à elle seule tout ou presque tout le chlorate, tandis que la production d'hypochlorite diminue. Mais comme, pour des quantités croissantes d'atcali, le dégagement d'oxygène à l'anode augmente aussi, il est clair que la courbe du chlorate doit présenter un maximum au point où la presque totalité du courant est employée à produire ce sel, et qu'à partir de ce point le rendement en chlorate doit décroître.

Le phénomène d'oxydation « primaire » à l'anode diminue quand la température s'élève ; il se dégage toujours plus d'oxygène gazeux, au lieu que celui-ci reste dans la solution sous forme de chlorate, et il peut se faire que la quantité d'hypochlorite, produit par réaction « secondaire » à partir du chlore mis en liberté, croisse dans la solution. En considérant les résultats d'Œttel, on voit qu'on peut compenser cetteinfluence de la température en employant une forte densité de courant. Œttel n'a observé entre des températures de 13° et 18° jusqu'à 70° et 75° aucun accroissement de la proportion d'hypochlorite en employant une densité de courant de 0,146 amp.-cm².

Quant à la nature de cette formation « primaire » du chlorate, on ne peut rien en dire de précis avec le bagage expérimental actuel.

Pour se faire une idée du mécanisme de cette réaction, il faut tout d'abord se souvenir qu'en toute circonstance, même en solution alcaline, l'électrolyse des chlorures alcalins donne naissance à de l'hypochlorite.

La quantité de ce sel croît d'abord aux cours de l'électrolyse, puis devient peu à peu constante au bout d'un certain temps. Il s'ensuit, comme Wohlwill l'a démontré, que, même en solution alcaline, il y a transformation d'hypochlorite en chlorate. On ne peut actuellement dire si la production totale de chlorate provient de l'hypochlorite, en tous cas pour les solutions basiques.

Dans cet ordre d'idées, on pourrait bien attribuer au même phénomène un rôle important dans l'électrolyse des chlorures en solution basique, si l'on se reporte aux essais faits sur les solutions d'hypochlorite (tableau II) ; plus il y a d'alcali libre dans la solution, plus le dégagement d'oxygène à l'anode est considérable, et plus aussi l'hypochlorite existant doit subir une oxydation anodique primaire. Ceci ferait passer au second plan l'oxydation par l'acide hypochloreux libre, et doit aussi se produire d'autant plus facilement que la quantité d'hypochlorite est plus considérable. Or on ne peut guère supposer une solution concentrée d'hypochlorite qu'à l'anode, dans l'électrolyse des chlorures, si les ions chlore s'y déchargent de façon à donner du chlore libre. Mais on entre alors dans un domaine purement hypothétique, car on ne peut connaître en aucune façon le rapport des concentrations à l'anode.

Il serait aussi très possible que la formation d'hypochlorite, dans une solution contenant 2 grammes ou plus de soude, soit un phénomène accessoire, qui contribuerait pour sa part, comme nous l'avons expliqué, à la production de chlorate, mais que, si la quantité d'alcali croît, ce processus soit remplacé de plus en plus par un autre, dans lequel le chlorate pourrait se former directement à partir du chlorure. Lesobservations de Haber et Grindberg sur la production d'acide chlorique par électrolyse de l'acide chlorhydrique dilué, montrent qu'une telle réaction est possible. Comme cela concorderait, pour les propriétés principales, avec la formation du chlorate en solution fortement basique, en particulier au point de vue de l'effet de la température et de l'importance qu'il y a d'avoir une anode non platinée, on est amené à supposer une relation entre ces deux phénomènes, distincts d'apparence.

On peut regarder le mécanisme de la production immédiate des chlorates comme provenant de la décharge simultanée des ions $\overline{Cl}$ et des ions $\overline{OH}$, comme l'indique l'équation (1) ; il n'y a rien jusqu'ici de probant contre cette hypothèse.

Il en existe cependant une autre qui est vraisemblable. Il se pourrait, notamment, que l'oxygène libéré à l'anode agisse, comme les ions $\overline{ClO}$, pour oxyder les ions $\overline{Cl}$ existant dans la solution, — et ceci surtout si le potentiel à l'anode est élevé en ions ClO^3, sans qu'il soit nécessaire d'admettre que les ions $\overline{Cl}$ et $\overline{OH}$ se déchargent simultanément. Cette hypothèse est rendue plausible par le fait que le chlorure, comme l'hypochlorite, peut être oxydé en chlorate par l'acide hypochloreux. Elle augmente encore en vraisemblance, quand on pense que, pour une solution contenant 4 % de soude et 20 % de NaCl, avec la grande différence d'intensité de charge des ions Cl et OH, il faudrait que les ions Cl se dégagent en assez grand nombre pour produire le rendement de 45 % observé, d'autant plus que Wohlwill a montré que, pour une solution contenant 8 % d'alcali et 20 % de NaCl, le rendement en chlorate est encore de 38 % à 40 %.

Il n'est guère possible aujourd'hui de faire un choix entre ces hypothèses, et les explications données ne doivent pas être acceptées sans réserves. Nous avons seulement voulu montrer combien il est difficile d'arriver à une solution satisfaisante ; de nouvelles expériences nous l'apporteront peut être.

Au point de vue technique, la production des chlorates en solution alcaline a bien moins d'importance que celle en solution neutre ou faiblement acide. Comme Œttel l'avait déjà montré, on ne dépasse guère, dans ce cas, un rendement de 65 %, limité qu'on est par le dégagement d'oxygène. En solution neutre ou faiblement acide, au contraire, si l'on introduit un anion qui ne se décharge pas trop facilement, comme par exemple de l'acide carbonique, la perte principale en courant est due à la réduction

cathodique de l'hypochlorite. Nous avons montré qu'on peut l'empêcher sans employer de diaphragme. C'est par conséquent surtout dans ce sens qu'il faut espérer que se développeront les recherches. L'idéal de la fabrication est l'emploi d'une solution pure de chlorure de calcium, où l'on obtient un rendement en chlorate égal à 87 % du rendement théorique. Peut-être nos recherches pourront-elles servir à la solution industrielle de cette question de la production maximum des chlorates par électrolyse.

Remarques sur le travail de M. Fœrster. « Etudes sur l'électrolyse des chlorures alcalins ».

Par **M. H. Wohlwill.**

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, VI, p. 227.)

M. le professeur Förster a communiqué récemment (1) ses nombreuses et intéressantes expériences sur la question de l'électrolyse des chlorures alcalins. Je tiens à présenter quelques observations sur les conclusions qu'il en a déduites. Tout d'abord, en ce qui concerne les doutes que M. Förster émet sur les résultats que j'ai obtenus (2), je pense qu'il n'a pas compris tout à fait exactement une de mes plus importantes conclusions.

M. Haber avait ramené la formation de l'acide hypochloreux et de l'acide chlorique aux deux équations :

(1) $$\overline{Cl} + \overline{OH} = ClOH$$

(2) $$\overline{Cl} + 5\,\overline{OH} = ClO^3H + 2\,H^2O$$

Il est évident que la seconde réaction est très possible, surtout en milieu alcalin où les ions $\overline{OH}$ sont nombreux ; mais ces deux réactions sont incompatibles.

La vitesse de la première est proportionnelle à la première puissance de la concentration des ions $\overline{OH}$, l'autre à la cinquième puissance de cette concentration ; il serait donc impossible que lorsque l'on augmente la densité du courant et la tension, c'est-à-dire lorsqu'on réduit la décharge des ions $\overline{OH}$, la seconde réaction soit favorisée aux dépens de la première. C'est pourtant le cas, dans les limites de tension où sont comprises mes expériences.

De même je pense que, quand la formation d'acide hypochloreux se ferait aux dépens du chlore et de la solution, et ne dépendrait par conséquent pas directement du nombre des ions $\overline{OH}$, la production d'acide chlorique ne pourrait pas passer au premier plan lorsque la concentration des ions $\overline{OH}$ décroît.

J'ai exprimé la réaction qui donne naissance à l'acide chlorique par les équations :

(1) $$2\,\overline{ClO} + \overline{OH}(+ 2\,(+)) = ClO^3H + \overline{Cl}$$

ou

(2) $$4\,\overline{ClO} + 2\,\overline{OH}(+ 6\,(+)) = 2\,ClO^3H + Cl^2$$

selon que l'on admet ou non que les ions chlore se déchargent. Je n'ai considéré ce résultat que comme une première approximation. Dès que de nouvelles observations permettront de donner une autre explication, qui devra toujours satisfaire à la condition fondamentale que j'ai posée, la mienne tombera. C'est le cas des recherches de MM. Förster et Jorre (3). D'après celles-ci, M. Förster ramène la formation du chlorate en solution neutre, faiblement acide ou faiblement alcaline, à une oxydation des ions $\overline{ClO}$ par l'acide hypochloreux libre, une sorte d'auto-oxydation où les ions $\overline{OH}$ ne jouent aucun rôle. Cette réaction remplit la condition nécessaire que nous avons indiquée.

Mais avant d'admettre cette explication, il faut résoudre deux points :

1° La réaction admise par M. Förster est-elle réellement prédominate en solution neutre ?

2° Jusqu'à quel degré cette réaction a-t-elle lieu en solution alcaline ?

La réaction de M. Förster a pour elle une très grande vraisemblance, il peut certainement se former de l'acide hypochloreux libre, même en solution alcaline faible. Mais je pense que la réaction

$$2\,\overline{ClO} + \overline{OH} = ClO^3H + \overline{Cl}$$

peut aussi se passer en solution neutre.

Ayant effectué mes expériences sur des solutions alcalines, je ne pouvais vouloir en appliquer toutes

---

(1) Voir l'article précédent. — (2) *Zeits f. Elek.* V, 52. — (3) *Journ. für prakt. chem.* 1899, 59, 53.

les déductions aux solutions neutres. Cette généralisation est pourtant logique, car si une réaction a lieu entre deux ions au moment de leur décharge, elle est indépendante des autres substances dissoutes.

Si l'équation que j'ai donnée est juste lorsque la solution est alcaline, elle est juste aussi lorsqu'en solution neutre, les ions $\overset{-}{ClO}$ et $\overset{-}{OH}$ se déchargent en même temps. M. Förster admet que les ions $\overset{-}{ClO}$ sont déchargés, et je prouverai dans la suite que, selon toute vraisemblance, les ions $\overset{-}{OH}$ le sont aussi.

Je tiens tout d'abord à soumettre à un contrôle l'assertion de M. Förster sur la formation des chlorates en solution neutre.

M. Förster a électrolysé 50 centimètres cubes d'une solution contenant 1,2 % d'oxygène à l'état d'hypochlorite, avec un courant d'un ampère pendant une heure. Un ampère-heure produit 0,29 gr. d'oxygène.

M. Förster n'ayant pas émis d'opinion sur l'équation qui représente la réaction primaire, il n'y a pas d'inconvénient à admettre que celle-ci se produit comme je l'ai indiqué. Bien qu'il ne se dégage pas de chlore, j'admettrai, pour calculer le plus possible au désavantage de ma manière de voir, l'équation de réaction (2), le chlore devant oxyder d'une façon quelconque la solution. Une molécule de chlore correspond à un atome d'oxygène, d'où il résulte que, pour quatre atomes d'oxygène à l'état d'hypochlorite qui disparaissent, il faut faire entrer en solution trois nouveaux atomes d'oxygène. Abstraction faite de la décharge du chlore, on trouverait le rapport 2 : 1. Or, dans l'expérience de M. Förster, $0,124 \times 0,6$ gr. $= 0,0744$ gr. d'oxygène sont entrés en solution. Il aurait donc dû disparaître $\frac{4}{3} \times 0,0744$ gr. $= 0,0992$ d'oxygène à l'état d'hypochlorite ; mais en tout il a été employée $0,557 \times 0,6 = 0,3306$ gr. d'oxygène à l'état d'hypochlorite. L'oxydation, considérée comme secondaire par M. Förster, de l'hypochlorite en chlorate, a donc nécessité $0,3306 - 0,09902 = 0,2314$ gr. d'oxygène.

Cette réaction purement chimique est représentée par l'équation

$$2\,HClO + \overset{+}{Na} + \overset{-}{ClO} = \overset{+}{Na} + \overset{-}{ClO^3} + 2\,\overset{+}{H} + 2\,\overset{-}{Cl}$$

2 molécules HClO correspondent à la décharge de deux ions $\overset{-}{ClO}$ ou au dégagement électrolytique de 1 atome d'oxygène. Il disparaît donc par là en tout trois ions $\overset{-}{ClO}$, soit 3 atomes d'oxygène à l'état d'hypochlorite. Donc, pour 0,2314 gr. d'oxygène à l'état d'hypochlorite qui disparaissent il ne se dégage par électrolyse que $\frac{0,2314}{3} = 0,0776$ gr. d'oxygène.

On voit que l'action du courant se répartit, au moins dans l'expérience citée, à peu près en parties égales entre les deux réactions, et qu'on ne peut parler de la prédominance de l'une d'elles. La partie du courant employée à produire du chlorate correspond donc à $0,078 + 0,074 = 0,15$ gr. d'oxygène. Le reste du courant a dû servir à dégager de l'oxygène, abstraction faite d'une faible formation de perchlorate.

On ne peut dire, chimiquement parlant, si cet oxygène provient de la décharge des ions $\overset{-}{ClO}$ ou des ions $\overset{-}{OH}$; dans les deux cas, la solution doit devenir acide à l'anode, soit par formation d'acide hypochloreux, soit par enrichissement en ions $\overset{+}{H}$.

Au point de vue théorique, il me semble invraisemblable qu'il provienne uniquement des ions $\overset{-}{ClO}$. Le potentiel de décharge de ceux-ci est, à concentration égale, voisin, à 0,2 volt près, de celui des ions $\overset{-}{Cl}$, ainsi que je l'ai montré. Le potentiel des ions $\overset{-}{OH}$ est à peu près le même que celui des ions $\overset{-}{Cl}$ en solution neutre ou faiblement acide. M. Förster ne pense pas que les ions $\overset{-}{Cl}$ prennent part au phénomène de décharge. Je ferai remarquer que ce n'est pas en donner une preuve que de dire qu'il ne se dégage pas de chlore ; il se pourrait qu'une partie du chlorate formé dans la réaction primaire provînt de l'action du chlore sur l'hypochlorite. En tous cas, de nouvelles recherches sur ce point sont nécessaires et l'on ne peut établir d'équation où l'on tienne compte du chlore avant que la question soit tranchée.

Je doute qu'on puisse empêcher, sans précautions spéciales, que les ions $\overset{-}{Cl}$ se déchargent en même temps que les ions $\overset{-}{ClO}$. Et si mon opinion est fondée, les ions $\overset{-}{OH}$ se déchargeront sûrement aussi. Il n'y a pas d'intérêt à savoir d'où ils proviennent. Bunsen savait déjà qu'on ne peut obtenir du chlore sans oxygène dans l'électrolyse d'une solution d'acide chlorhydrique à moins de 23 %. Comment donc empêcher que les ions $\overset{-}{OH}$ se déchargent en solution neutre ? M. Förster ne donne pas une preuve du contraire, en nous montrant que le dégagement d'oxygène devient constant quand la quantité d'hypochlorite en solution cesse de croître. Si le potentiel à l'anode (mesuré par rapport à une électrode

d'hydrogène plongeant dans la même solution) est supérieur à 1,67 v., les ions $\overline{OH}$ se déchargent sûrement. Je ne doute pas qu'avec les densités de courant employées par M. Förster cette valeur n'ait été dépassée. Si ce n'était pas le cas, cette observation d'un dégagement abondant d'oxygène à un potentiel inférieur à 1,67, chose possible, aurait été, à ma connaissance, faite pour la première fois et serait très intéressante. Il est vraisemblable aussi que les ions $\overline{ClO}$ se déchargent plus facilement que les ions $\overline{OH}$ en solution neutre. Toute cette question est du reste une nouvelle confirmation du principe donné par M. Nernst : simplifier et maintenir constantes les conditions expérimentales, opérer avec la plus faible tension possible et surtout mesurer les potentiels spécifiques ; ce n'est qu'en expérimentant ainsi qu'on pourra arriver à un résultat décisif.

Quant aux opinions de M. Förster sur les solutions alcalines, je crois qu'elles sont plus difficiles à soutenir que ne le pense ce savant.

D'après une expérience, indiquée au tableau II, effectuée à 18° sur une solution normale en alcali, on voit que, pour 19,2 parties d'oxygène entrées en solution sous l'action du courant, 25,7 parties d'hypochlorite ont été décomposées. C'est justement le rapport 3 : 4 que nécessite l'équation que j'ai donnée. Je suis bien loin de voir là une confirmation sérieuse de cette équation, et je pense que le hasard a joué là un grand rôle, mais, avec la meilleure volonté du monde, on ne peut trouver, dans cette expérience, une confirmation de l'hypothèse suivant laquelle il se produirait aussi, dans ce cas, de l'acide hypochloreux titré.

Actuellement, ni M. Förster, ni moi ne pouvons élucider la marche totalement différente de la réaction à 50°. M. Förster admet bien que ces observations ne sont pas d'un grand poids quand il parle de l'influence inexpliquée de la température. Comme conclusion générale, on pourrait peut-être dire qu'il ne s'agit pas de réactions chimiques ordinaires, mais de réactions entre ions, déterminées par l'action du courant. Le fait que l'hypochlorite disparaît complétement quand on augmente la tension est bien en faveur de cette manière de voir. On ne peut l'expliquer que par une vitesse très grande de la transformation de l'hypochlorite en chlorate, et c'est une propriété générale des réactions entre ions lorsqu'elles ont lieu au moment de la décharge.

Réponse aux remarques de M. H. Wohlwill.

Par **M. F. Fœrster.**

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, VI, p. 253).

M. H. Wohlwill a soumis, dans le n° 14 de la « Zeitschrift für Elektrochemie » les recherches que j'ai effectuées sur la formation électrolytique des chlorates, en collaboration avec MM. Müller et Jorre, à une critique assez minutieuse.

Les résultats principaux que nous avions obtenus étaient les suivants :

1° En solution neutre, faiblement acide ou faiblement basique, la formation électrolytique des chlorates, à partir des chlorures alcalins, est due essentiellement à l'action secondaire de l'acide hypochloreux libéré à l'anode ; à basse température, il y a aussi, en plus faible mesure, oxydation directe, par l'oxygène libéré à l'anode, des ions $\overline{ClO}$ et peut-être même des ions $\overline{Cl}$;

2° En solution fortement alcaline, le phénomène est absolument différent ; c'est surtout par une réaction primaire que se forme le chlorate. On peut admettre plusieurs équations de cette réaction, mais les essais précédents n'ont pas permis de choisir entre elles.

M. Wohlwill ne pense pas que la question soit tranchée, même dans le cas spécial des solutions neutres ou faiblement alcalines, et il émet des doutes sur la prépondérance, en solution neutre, de la réaction que j'ai indiquée. Il en est pourtant ainsi — *et cela d'après la quantité de chlorate produite* —. Dans un essai ou l'on soumit à l'électrolyse une solution neutre d'hypochlorite de soude, sur 100 parties, 55,1 de l'oxygène à l'état d'hypochlorite fut transformé en chlorate, tandis que 12,4 d'oxygène passa à l'état de chlorate directement par électrolyse. De cet essai on ne peut rien déduire, sinon qu'il se forme plus de chlorate par réaction secondaire que par réaction primaire.

Or, M. Wohlwill paraît croire qu'en disant que la réaction secondaire est prépondérante j'ai, en même temps, voulu admettre que *la fraction du courant qui lui correspond est plus considérable* que celle qui agit d'une façon primaire. Je n'ai cependant pas abordé cette question pour éviter des spéculations hâtives et sans but.

M. Wohlwill, à partir de ces données expérimentales, calcule que *l'action du courant* se répartit à peu près également entre les réactions primaire et secondaire, de sorte qu'on ne peut dire que l'une d'elles est prépondérante. Il exprime la formation du chlorate par les équations :

$$2\,\overline{ClO} + \overline{OH} + 2\,(+) = HClO^3 + \overline{Cl} \qquad (1)$$

$$4\,\overline{ClO} + 2\,\overline{OH} + 6\,(+) = 2\,HClO^3 + Cl^2 \qquad (2)$$

et, pour calculer le plus possible à son désavantage, choisit la seconde, admettant que le chlore libéré « doit oxyder d'une façon quelconque la solution » ; qu'ainsi, dans la réaction primaire, la destruction de quatre atomes d'oxygène à l'état d'hypochlorite correspond à l'entrée en réaction de trois atomes d'oxygène. Or, le chlore libre n'oxyde pas l'hypochlorite, comme le prouvent les nombreuses expériences que j'ai effectuées avec M. Jorre, et, comme il n'existe rien d'autre à oxyder dans la solution, il faut rayer l'équation 2. Il reste l'équation 1, qui m'est plus défavorable que l'autre, d'après M. Wohlwill. Remarquons que, d'après l'hypothèse de M. Wohlwill, tout l'acide hypochloreux nécessaire pour effectuer la réaction secondaire

$$2\,HClO + \overset{+}{Na} + \overset{-}{ClO} = \overset{+}{Na} + \overset{-}{ClO^3} + 2\,\overset{+}{H} + 2\,\overset{-}{Cl}$$

est produit par le courant et parfaitement inutile, car l'acide chlorhydrique mis en liberté sépare de nouveau de l'acide hypochloreux.

Des calculs de ce genre ne peuvent donner un résultat utilisable que s'ils satisfont à tous les faits. Or, l'équation d'où part M. Wohlwill n'est applicable :

1° Que si l'oxygène employé dans la réaction primaire provient de la décharge des ions $\overset{-}{OH}$; il faudrait que celle-ci, dans une solution neutre et 0,8 normale d'hypochlorite, correspondît aux 30 °/₀ du courant total ;

2° Cela admis, que si les ions $\overset{-}{ClO}$ et $\overset{-}{OH}$ peuvent réellement se combiner au moment de leur décharge ;

3° Et finalement, que si l'on ne peut admettre une autre manière de voir, suivant laquelle la réaction primaire serait une oxydation des ions $\overset{-}{ClO}$ par l'oxygène libéré au moment de la décharge de ces ions, et cela suivant l'équation

$$\overset{-}{ClO} + O^2 = \overset{-}{ClO^3}$$

On ne pourrait, dans ce cas, déterminer la fraction du courant servant à effectuer la réaction primaire ou la réaction secondaire.

M. Wohlwill n'a émis aucune de ces thèses ; ses assertions sont donc fantaisistes et ne reposent sur aucune base prouvée ou même probable. C'est sur ces bases qu'il continue la discussion de nos expériences sur *les solutions alcalines*. Comme il s'y formait plus de chlorate que ne l'indiquait l'oxygène employé dans la réaction primaire, il fallait qu'il se produisît aussi du chlorate par réaction secondaire, c'est-à-dire qu'il se formât, à l'anode, de l'acide hypochloreux libre. Les calculs de M. Wohlwill lui font conclure qu'à 18° l'oxygène entré en solution correspond exactement à l'oxygène à l'état de chlorate, et il ajoute qu'on ne peut, avec la meilleure volonté possible, trouver là une preuve en faveur de la production d'acide hypochloreux libre. D'après ce que nous avons dit, cette remarque n'est pas suffisamment fondée.

Plus loin il dit : « Ni M. Förster, ni moi, ne pouvons élucider la marche totalement différente de la réaction à 50° ». Je veux le croire en ce qui le concerne, mais je ne vois pas sur quoi M. Wohlwill se base pour affirmer que je ne puis m'expliquer l'influence de la température sur la marche de l'électrolyse d'une solution basique d'un chlorure alcalin. Puisque ceci a échappé à M. Wohlwill, je dirai que lorsque la température s'élève, et cela a aussi été établi par les expériences de MM. Haber et Griuberg, on observe toujours moins de réaction primaire de l'oxygène produit à l'anode ; par contre, la vitesse de transformation de l'hypochlorite en chlorate augmente rapidement. Une quantité donnée d'acide hypochloreux libéré à l'anode doit donc, dans un temps donné, transformer beaucoup plus d'hypochlorite en chlorate à 50° qu'à 18° ; c'est ce que M. Jorre et moi avons prouvé.

M. Wohlwill trouve boiteuse notre façon de comprendre l'électrolyse des solutions neutres, parce que nous ne tenons pas compte de l'action des anions de l'eau. Il est certain qu'une petite quantité d'ions $\overset{-}{OH}$ doit se décharger à l'anode, mais il n'y a pas lieu de s'en occuper tant qu'on ne sait pas dans quelle mesure ce phénomène se produit. A ce sujet, j'ajouterai que je n'ai jamais douté que des ions $\overset{-}{Cl}$ soient aussi déchargés en très faible quantité. L'expérience a montré que, lorsque les ions $\overset{-}{ClO}$ et $\overset{-}{Cl}$ sont dans le rapport de concentrations 4 : 5 il n'y a que des traces de chlore dans les gaz produits à l'anode. M. Wohlwill pense que la quantité de chlore libre ne signifie rien, mais nous avons déjà montré que cette hypothèse, de par nos expériences, n'a aucune valeur ; nous n'avons actuellement rien à dire sur le fait que le potentiel de décharge des ions $\overset{-}{ClO}$ serait moindre que celui des ions $\overset{-}{Cl}$. Il se décharge évidemment aussi des ions $\overset{-}{OH}$ dans l'électrolyse des solutions neutres, mais, dans les conditions de nos expériences, en faible quantité, et le fait d'une réaction acide à l'anode n'a rien à voir avec cette question. Si les ions $\overset{-}{OH}$ se déchargent, la solution s'enrichit en ions $\overset{+}{H}$, qui, avec les ions $\overset{-}{ClO}$, donnent de l'acide hypochloreux, exactement comme si un ion $\overset{-}{ClO}$ s'était déchargé. Pourquoi donc chercher toujours à introduire des réactions secondaires inutiles, qui ne servent qu'à compliquer les faits sans changer le résultat final ? La question de la formation d'acide chlorhydrique à l'anode a une grande

importance dans le cas où l'on opère avec un diaphragme, et c'est à ce sujet que nous l'étudierons dans une prochaine publication.

Pour terminer, je dois relever la remarque de M. Wohlwill au sujet de la méthode de M. Nernst. J'aurais été heureux qu'on pût, grâce à elle, déterminer le potentiel de décharge des ions $\overline{ClO}$, facteur très important dans l'électrolyse des chlorures alcalins, mais la seule méthode à suivre était d'étudier la marche de l'électrolyse des solutions neutres et pures d'hypochlorite, et l'on devra se contenter des résultats obtenus sans mesures de potentiel jusqu'à ce que l'on puisse en obtenir d'autres.

Je me refuse à admettre que la méthode de recherche employée par M. Wohlwill ait une importance si générale qu'il veut bien le dire. Nos essais avaient pour but d'étudier comment les chlorates se forment en réalité, ce qui interdisait l'emploi de la plus basse tension possible. Nous avons employé une autre méthode que M. Wohlwill, parce que nous voulions pénétrer plus avant dans la connaissance de ces phénomènes. Libre à lui de dire que sa méthode lui aurait permis d'obtenir nos nouvelles données.

A mon regret, je ne trouve rien, dans la critique de M. Wohlwill, qui avance l'état actuel de cette question, dans laquelle bien des points secondaires restent encore obscurs.

Prix de revient, pour diverses forces motrices, du carbure de calcium.

Par **M. F. Liebetanz.**

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, VI, p. 117).

Suivant le calcul de Pictet, 1 molécule-gramme de carbure (64 grammes) absorbe, lors de sa formation, 182,5 cal., dont 79,9 cal. servent à amener à la température voulue le mélange primitif de chaux et de charbon. Pour produire 1 kilogramme de carbure, il faudra donc fournir 2 850 calories ou 2,3 kilowatts-heure ou encore 4,5 chevaux-heure. M. Sieber (1), faisant abstraction de la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température du mélange primitif à environ 3 000°, déduit de considérations théoriques qu'un cheval-jour (vingt-quatre heures) doit produire 9,38 kg. de carbure. Voici son calcul :

La chaleur de formation de l'oxyde de calcium est, pour 1 molécule-gramme, 132 calories. Il faut en soustraire la chaleur de production de l'oxyde de carbone (28 calories) ; donc il reste 104 cal. que doit fournir le courant électrique pour que la réaction s'effectue. Un watt-heure correspond à 0,864 cal. ; une molécule-gramme de carbure nécessite donc $0,864 \times 104 = 120,4$ watts-heure. 1 watt-heure fournit 0,532 gr. de carbure, 1 cheval-jour 9,38 kg.

La chaleur de combustion d'une molécule-gramme d'acétylène est de 316 calories ; celle de ses composants :

24 gr. C dégagent	193,9
2 gr. H dégagent	69,2
	263,1

La chaleur de formation de l'acétylène est donc $316 - 263 = 53$ calories.

La décomposition du carbure dégage 132 calories pour formation d'une molécule-gramme d'oxyde de calcium, et absorbe d'autre part 69 calories pour décomposition d'une molécule-gramme d'eau et 53 calories pour formation d'une molécule-gramme d'acétylène. Il reste donc 10 calories dans lesquelles ne sont pas comprises celles qui se dégagent par union de l'oxyde de calcium à l'eau. Si l'on prouvait expérimentalement que la décomposition du carbure dégage, soit plus, soit moins de chaleur que cela, la différence trouvée représenterait la chaleur de formation, et l'on pourrait, grâce à ce nombre, effectuer des calculs plus exacts sur l'énergie à fournir pour permettre la réaction.

En pratique, on n'obtient jamais 9,4 kg. de carbure par cheval-jour. En effet, on n'a pas fait entrer en ligne de compte, dans le calcul précédent, la quantité de chaleur nécessaire pour porter le mélange primitif à la température de réaction. Il faut théoriquement 0,6 kg. de charbon et 0,9 kg. de chaux pour obtenir 1 kilogramme de carbure. En pratique on prend 1,3 kg. de coke et 1,4 kg. de chaux (2). Pour porter à 3 000° 1,3 kg. de coke il faut 1 950 calories ; pour 1,4 kg. de chaux, 840 calories, au total 2 790 calories ou 3 230 watts-heure. A ce nombre il faut ajouter 1 900 watts-heure pour effectuer la réaction. Avec ces données, et en admettant que toute la chaleur qu'on a fournie ou qui se dégage dans la réaction est perdue pour une nouvelle charge de matière première, 1 cheval-jour électrique fournit 3,44 kg. de carbure. Théoriquement on trouve donc que le rendement varie entre les limites maximum 3,44 et 9,38.

Une usine, dont les fours électriques ont acquis une certaine réputation, garantit qu'on obtient dans ces fours, 5 kilogrammes de carbure par K. W-24 heures, et estime qu'on peut facilement arriver à 6 kilogrammes. De fait, elle a obtenu ces résultats avec deux fours de 130 K. W., et dans des conditions très peu favorables. On peut donc obtenir un rendement de 5 kilogrammes par K. W-24 heures, et c'est celui que nous prendrons comme base (3).

1 000 kilogrammes de carbure nécessiteront donc 200 K. W. aux électrodes soit 272 HP. La perte sur ligne et le rendement des machines varient énormément suivant les conditions et les moteurs.

Nous admettons que l'effet utile du moteur, déterminé par des mesures sur l'arbre du moteur et aux bornes de la dynamo, est de 75 %. On devra donc avoir, à l'arbre du moteur non pas 272 HP. mais

---

(1) *Chem, Zeitung*, 1898, 31, 308.
(2) Avec certains procédés et certains fours ces valeurs sont trop fortes.
(3) M. Gin trouve que l'énergie nécessaire pour produire 1 tonne de carbure est de 3,837 K. W-heure; en tenant compte des pertes, 1 kilowatt-jour doit produire 5,63 kg. de carbure.

340 HP. disponibles. Admettant une perte de 25 % pour la dynamo, nous porterons ce nombre à 425 HP. Les dynamos étant généralement très près des fabriques, nous admettrons une perte sur ligne de 7 % en comptant largement, et nous dirons que pour produire 1 tonne de carbure il faut une force motrice de 450 HP.

Le prix de la force produite par une chute d'eau se calcule à partir des prix de la concession, du bâtiment et des turbines. Nous avons sous les yeux un grand nombre de prix d'installations pour des forces variant de 200 à 40 000 HP. Le prix de concession est en moyenne, par cheval, de 125 francs, et celui de la construction, y compris les turbines, de 250 francs, soit 375 francs par cheval. Pour 450 chevaux la dépense est donc de 168.750 francs. En prenant un amortissement de 10 % la dépense annuelle est donc de 16.875 francs.

Pour employer la force motrice à vapeur, il faut tout d'abord avoir du combustible bon marché. Le prix de 100 kilogrammes de bon lignite pris à la mine est de 0,38 franc, et il faut supposer que les frais de transport sont faibles. En outre, on peut admettre que, dans les conditions ordinaires, 1 kilogramme de lignite fournit 3 kilogrammes de vapeur, 1 kilogramme de houille 8 kilogrammes, 1 kilogramme de tourbe 2,75 kilogrammes, 1 kilogramme de coke 7 kilogrammes, 1 kilogramme de bois, 4 kilogrammes de vapeur.

Admettons du lignite comme combustible, et une machine compound comme moteur. Admettons en outre qu'il faille 6,5 kg. de vapeur pour produire un cheval. Il nous faudra par jour :

$\frac{6,5 \times 450 \times 24}{3} = 23.400$ kg. de lignite pour produire 450 HP. A 3,75 francs la tonne cela représente pour une année de 300 jours 26,325 francs.

La tonne de houille coûte, prise à la mine, 11,25 francs. En affectuant le même calcul que précédemment, nous voyons qu'il faudra $\frac{6,5 \times 450 \times 24}{8} = 8.775$ kg. de houille par jour, dont le coût est 98,71 francs, soit pour 300 jours 29.614 francs.

Comme exemple, voici le devis d'une usine destinée à produire 1 000 kg. de carbure par jour.

La force motrice est la vapeur ; le combustible, la houille. — Une machine à vapeur à condensation de 450 chevaux effectifs (500 HP. indiqués) construite pour 8 à 9 atmosphère ; prix avec tous les accessoires : 53.750 francs.— Une chaudière tubulaire à 160 tubes de 95 millimètres de diamètre et 5 000 millimètres de longueur, donnant 258 mètres carrés de surface de chauffe, avec un collecteur supérieur de 1 350 millimètres de diamètre et 6 500 millimètres de long, construit pour 8 atmosphères ; y compris tous les accessoires : 16.250 francs. Le reste de l'installation coûte, en chiffres ronds, 59.000 francs (?) Le total des frais d'aménagement et d'installation se monte donc à 129 000 francs.

La machine et sa chaudière représentant 70.000 francs, qui correspondent, pour un amortissement de 10 %, 7.000 francs par an. Les frais de combustible étant de 29.614 francs, on trouve pour le prix de la force effective aux électrodes 135 francs.

Dans cette même usine, la matière première, pour une tonne de carbure, coûte 64,90 francs, les électrodes 20 francs, de sorte que les frais journaliers, y compris les droits, le salaire des ouvriers, l'amortissement, s'élèvent à 170 francs, et avec la force à 305 francs.

1000 kg. de carbure reviennent donc à 305 francs avec la force motrice à vapeur et à 225,50 francs avec la force motrice par chute d'eau.

Bien que les fabricants de carbure, habitués à de gros bénéfices, dénigrent les usines de carbure à vapeur, on voit qu'elles ne sont pas tellement à dédaigner, puisqu'on peut vendre du carbure à 339 francs la tonne avec 10 %, et à 377,50 avec 25 % de bénéfice. Du reste, les chutes d'eau ont aussi leurs inconvénients : la quantité d'eau varie, et l'on ne peut guère compter sur une fabrication régulière. En outre, on n'est pas maître du lieu de fabrication.

Quand c'est possible, il faut donner la préférence à l'eau, mais il faut aussi tenir compte des frais de transport du carbure. Par exemple, les frais de transport d'une tonne de carbure, depuis les usines américaines jusqu'en Allemagne, se montent au moins à 72,50 francs. Si l'on retranche ce chiffre de 305 on arrive à 222,50. Alors donc qu'on a des frais de transport un peu élevés, et que les fabriques à force motrice par chute d'eau sont éloignées, nous ne voyons pas pour quelle raison une fabrique à vapeur ne pourrait pas s'établir avec succès. N'oublions pas qu'il y a 4 ou 5 ans on traitait d'absurdes les installations électriques fonctionnant au moyen de moteurs à gaz, tout comme, il y a 3 ou 4 ans, les moteurs à gaz des hauts-fourneaux de l'usine de Hœrde.

Au lieu de laisser perdre comme autrefois le gaz qui se dégage des hauts-fournaux, gaz combustible, on le recueille, on le débarrasse des poussières qu'il entraîne et on l'utilise à chauffer l'air des tuyères ou des chaudières à vapeur. Les fours servant à fabriquer le coke métallurgique fournissent aussi un gaz qu'on peut employer pour le chauffage ou l'éclairage. Comme, dans cette industrie, on est obligé de préparer le coke en grandes quantités, et qu'on est souvent à proximité de fours à chaux, on a pensé à y joindre la fabrication du carbure. Le gros inconvénient des gaz de hauts-fournaux est leur pauvreté en gaz combustibles et le fait qu'ils contiennent des poussières métalliques. Mais il ne faut pas oublier que les moteurs à gaz ont un rendement de 20 %, tandis que les machines à vapeur ordinaires ne rendent que 12 %, en travail, de la chaleur qu'on leur fournit, enfin que l'on n'a comme frais que l'amortissement du prix du moteur et la purification des gaz. La compagnie « Phœnix » qui possède des hauts-fourneaux dans la Westphalie Rhénane a mis à l'essai deux fours de 130 K. W. établis dans ces conditions, et les résultats ont été si satisfaisants que nous verrons bientôt marcher la première usine de carbure avec moteur à gaz de haut-fourneau.

D'après les données de Lurmann à Osnabruck, la fabrication d'une tonne de fonte produit 4.500 mètres cubes de gaz. Si l'on tient compte des pertes et si l'on admet que pour chaque tonne de fonte produite ou soit amené à utiliser 8 HP., il n'en reste pas moins 12 HP. disponibles. L'Allemagne et le Luxembourg ont produit, en 1897, 6.889.067 tonnes de fonte, ce qui représente 82 1/2 millions de chevaux.

La force motrice du vent, bien que rendue beaucoup plus facile à utiliser par le « moteur Ventokat » est trop variable pour qu'on puisse chercher sérieusement à l'appliquer au carbure. Quant à la force produite par le flux et le reflux, on ne possède guère que des résultats d'essais, et il convient d'attendre ceux qu'obtiendra la Société qui s'est créée à Harburg-sur-Elbe pour essayer le moteur de Knoblauch.

Une autre force à utiliser est celle des cours d'eau à faible chute. M. von der Heydt, à Bendorf, a construit un moteur flottant, d'après le principe des moulins flottants. Le moteur lui-même est constitué par une hélice à une seule palette. Le mode d'emploi ne fournit qu'un rendement de 60 %. Pour obtenir 272 chevaux, il faudra donc disposer de 540 chevaux. L'installation complète, bâtiments et turbines, revient à 94.000 francs. Les frais annuels d'entretien avec un amortissement de 16 %, se montent à 25.000 francs, de sorte que les frais par jour s'élèvent à 83,75 francs, ou, pour un cheval effectif, à 92,50 francs.

Le prix de revient de la force est donc de 65 % plus élevé qu'avec les chutes d'eau, mais de 22 % plus faible qu'avec la vapeur. Un désavantage considérable de ces installations est que, soit pendant les basses eaux, soit pendant les hautes eaux et la période des glaces, il faut les transporter dans des ports ou elles demeurent inactives.

Néanmoins, le professeur Möller, de l'école technique de Brunswick, a pu donner quelque espoir d'utilisation de cette force, en se basant sur des calculs détaillés.

Dans le tableau suivant on trouvera le résumé des chiffres que nous avons donnés dans ce travail.

	Chutes d'eau	Vapeur	Cours d'eau
Frais d'installation	168 750 francs	79 000 francs	94 000 francs
Frais annuels d'entretien	16 875 »	36 613 »	25 000 »
Coût d'un cheval électrique anx électrodes, par an	62,50 »	135,00 »	92,50 »
Frais d'entretien par jour	56,25 »	122,50 »	83,75 »
Prix de revient d'une tonne de carbure	222,50 »	292,50 »	243,75 »

Sur le degré de concassage des matières premières dans la fabrication du carbure de calcium.

Par **M. B. Carlson.**

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, VI, p. 325).

On n'est pas encore d'accord actuellement sur l'influence du degré de concassage des matières premières dans la fabrication du carbure de calcium. Si l'on obtient les mêmes rendements avec un mélange de coke et de chaux finement pulvérisé ou grossièrement concassé, il faudra évidemment préférer le second mode, et ceci uniquement au point de vue économique.

Or, la chaleur nécessaire à la réaction se décompose en chaleur de réaction propre et chaleur à fournir pour amener les matières premières à la température voulue. Ni la chaleur spécifique, ni la chaleur de fusion des corps solides ne dépendent de leur degré de concassage, il en est de même pour la chaleur de combinaison qui est déterminée lorsque la température est donnée. Une matière en poussière et le mélange intime des éléments ne seraient nécessaire que :

1) Si on atteignait à peine, au four électrique, la température de formation du carbure ;

2) Si ni l'une ni l'autre des matières premières, chaux et charbon, n'était liquide à la température obtenue dans le four, et

3) S'il ne se produisait aucun corps liquéfié dans lequel les matières premières puissent se dissoudre.

Dans ce cas, il faudrait introduire dans la zone de formation du carbure un mélange aussi intime que possible. Or, ni les unes ni les autres de ces conditions ne sont remplies dans cette fabrication. La température à laquelle se produit le carbure est bien inférieure à celle du four électrique et la chaux fond, aussi, bien au-dessous de cette température. Le produit de la réaction est, en outre, un dissolvant de la chaux et du charbon.

Le processus de la formation du carbure de calcium doit être le suivant : La chaux fond d'abord et le coke s'y dissout avec production de carbure. C'est une réaction absolument analogue à celle qui se passe entre le fer, par exemple, et l'acide sulfurique dilué. Un corps solide se dissout dans un liquide avec dégagement d'un gaz. Dans ces conditions, le degré de division de la matière est absolument indifférent.

Voici le point de vue théorique ; nous allons voir que la pratique l'a confirmé.

Si le mélange de chaux et de coke est à l'état de poussière, le gaz oxyde de carbone ne peut pas se dégager librement et il se produit un espace vide tout autour de la zone ignée ; les parois de cet espace sont rapidement portées à une haute température par le rayonnement de l'arc, il s'y produit du carbure sous forme d'une glaçure de ces parois, c'est-à-dire un pont entre les électrodes. La pellicule ainsi formée possède une certaine résistance,et ce n'est qu'au bout d'un certain temps qu'elle éclate brusquement sous la pression de l'oxyde de carbone qui se produit continuellement. Les gaz se font passage à travers le mélange, entraînant avec eux une masse considérable de fine poussière. D'autres explosions — provenant d'un mélange d'oxyde de carbone et d'air — résultent d'un défaut d'étanchéité du four et sont faciles à éviter. Les canaux qu'ont formés les gaz subsistent un certain temps ; leurs parois, formées de substances peu conductrices, prennent rapidement la température de l'oxyde de carbone,et ce-

lui-ci sort du four à peu près à la température de l'arc. On a dit que la température de l'oxyde de carbone devait être notablement plus basse, puisque, produit à partir du coke et de la chaux solide, il absorbait de la chaleur pour se gazéifier. Ce ne serait vrai que si, aussitôt qu'il est formé, le gaz était soustrait à l'action de l'arc ; mais, comme ce n'est nullement le cas, il prend rapidement une température voisine de celle de l'arc. Dès que les canaux dont nous avons parlé sont obstrués, la production d'une bulle gazeuse et le phénomène déjà décrit recommencent.

Chaque fois que ceci a lieu, une certaine quantité de substance, relativement froide, tombe dans la zone d'action de l'arc et en fait varier la résistance. C'est pour cette raison qu'on observe de si fortes variations de courant dans la plupart des fabriques de carbure. Les dynamos génératrices souffrent, avec le temps, de ces variations qu'on doit éviter autant que possible. On peut, il est vrai, annuler leurs effets en choisissant des générateurs plus puissants, mais cela conduit aussi à une augmentation du capital d'installation de l'usine.

Dans certaines fabriques on crève avec des bâtons en bois les bulles gazeuses à mesure qu'elles se forment, mais le remède n'est pas suffisant et nécessite un travail très pénible.

On évitera complètement ces inconvénients en remplaçant le mélange en poussière par des morceaux de la grosseur d'une noisette. Les gaz produits se répandent librement dans la masse qu'ils échauffent, et s'échappent du four à une température maximum de 1 000° ou 1 100° ; comme l'arc atteint 3 000° ou 4 000°, la différence représente une quantité notable de chaleur fournie aux matières premières ; celles-ci sont, en outre, dans ce cas, complètement privées d'eau et d'acide carbonique, et l'élimination de ces impuretés élève un peu le rendement. Le courant électrique qui traverse le four devient aussi plus constant.

En employant un matériel grossièrement concassé, on évitera, à la fois, la production de poussière et les inconvénients qui y sont joints. Les gaz se filtrent en traversant la couche non encore entrée en réaction, et l'on évite ainsi les frais d'appareils spéciaux employés dans ce but.

Quand le mélange de chaux et de charbon est finement pulvérisé, les gaz entraînent beaucoup plus de charbon, qui est plus léger, que de chaux, et l'on est forcé de prendre un excès de ce produit plus coûteux que la chaux. On n'est jamais sûr, en outre, des proportions du mélange. Quand la fabrication est discontinue, les résidus, restés dans le four, ne peuvent être employés sans une analyse préalable. On a bien remédié à cet inconvénient en façonnant la poussière résiduelle en briquettes, mais il est plus simple de concasser seulement le mélange primitif. On réduit ainsi à leur minimum les pertes en charbon, et il devient inutile d'en prendre plus que la quantité théorique. L'équation :

$$CaO + 3C = CaC^2 + CO$$

indique qu'il faut 1 440 kilogrammes de matières premières pour obtenir une tonne de carbure. A l'usine d'essai de la « Deutsche Gold-und Silber-Scheide Anstalt », à Francfort s/M. on en emploie 1 590 kilogrammes, tandis que les fabriques qui se servent du mélange en poussière, vont jusqu'à 3 000 kilogrammes. Il faut seulement, avec le matériel grossièrement concassé, observer certaines précautions très simples, indispensables à la réussite des opérations ; c'est peut-être pour cette raison qu'il est si peu employé.

M. J. Pfleger a, en 1897, fait des essais concluants sur ce sujet. La fabrication discontinue, la plus rationnelle dans le cas du carbure, devient alors plus avantageuse que la marche continue, et l'on supprime, en même temps, tous les inconvénients dus à la poussière dégagée par les fours.

Sur la fabrication du carbure de calcium.

Par **M. G. Hanekrop.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1899, p. 592).

1. *Conductibilité électrique du carbure de calcium fondu.* — Comme ce sujet paraît ne pas avoir été étudié, j'ai pensé qu'il serait intéressant d'indiquer les résultats obtenus à l'occasion de certaines recherches

Les mesures ont été faites de la façon suivante :

Le bloc de carbure reposant sur l'électrode inférieure d'un four, on réunissait celle-ci à un fil de cuivre. On enfonçait, en outre, en deux points du bloc, à travers la croûte solide jusqu'à la partie demeurée fluide, deux barres de fer auxquelles étaient soudés des conducteurs en cuivre. On pouvait ainsi mesurer la chute de potentiel dans les couches inférieures du bloc, sur une longueur de 8 à 10 centimètres, et celle entre les barres sur une longueur variable.

Nous donnons ci-dessous une partie des résultats obtenus. Les nombres relatifs aux intensités de courant et aux chutes de potentiel ont été obtenus en faisant la moyenne de 10 lectures pour des intensités de courant variables. Pour la mesure des différences de potentiel on s'est servi d'un voltmètre de Weston très sensible, permettant de lire facilement le 1/100 de volt. L'ampèremètre employé, également de Weston, était gradué pour un courant maximum de 1 000 ampères ; on n'a donc pu faire de mesures que jusqu'à cette limite.

On voit (colonne 9), que la résistance du carbure de calcium fondu est de 430 à 630 fois celle du mercure ; la conductibilité varie donc de 1/430 à 1/630.

Ces variations doivent être attribuées à des différences de température à l'intérieur du bloc ; on ne peut pas, du reste, mesurer ces températures.

En comparant les valeurs des colonnes 3 et 6, on remarque que le bloc est plus résistant dans sa partie inférieure ; c'est que, lorsque ce bloc a atteint une certaine hauteur, la base n'est plus liquide, mais reste pâteuse, grâce à la chaleur qu'elle reçoit encore par conductibilité ou rayonnement.

Numéros	Mesures entre l'électrode inférieure et la barre 2			Mesures entre la barre 2 et la barre 3					
	Ampères	Volts	Ohms	Ampères	Volts	Ohms	Distance en décim. du point 2 au point 3	Section du bloc en dcm²	Ohms pour 1 décim. de longueur et de 1 dcm² de section
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	890	2,14	0,00240	888	0,78	0,00087	1,40	10,17	0,00632
2	942	1,82	0,00193	974	0,85	0,00088	1,60	11,34	0,00624
3	876	2,62	0,00300	860	1,40	0,00262	2,00	7,07	0,00572
4	808	1,90	0,00235	922	1,98	0,00215	3,50	9,07	0,00557
5	806	2,04	0,00250	762	1,19	0,00160	4,00	10,74	0,00429

Cette chute de potentiel dans la base du bloc se produit au même degré dans la fabrication continue et dans la fabrication intermittente (On sait que, dans la première, on coule à intervalles déterminés le carbure, et que la fabrication se continue ainsi plusieurs jours, tandis que, dans le second mode, on laisse le carbure dans le four en relevant continuellement l'électrode supérieure, de façon à obtenir un pain de carbure. Ce pain n'est retiré du four qu'une fois solidifié et suffisamment refroidi). Or, comme la chute de potentiel dans la partie inférieure est déjà supérieure à celle qui se produit dans tout le reste, l'économie obtenue de ce côté, qu'on regardait comme l'avantage principal du procédé à marche continue sur le procédé intermittent, ne doit pas être considérable, et doit être largement compensée par la perte de chaleur résultant de chaque coulée.

Et même, en marche continue, il faut toujours qu'il y ait un bloc d'une certaine hauteur, si faible soit elle, pour que la marche soit régulière. Il y a donc toujours, à la base, une couche plus ou moins solidifiée de carbure, dont la résistance électrique est relativement haute.

2. *Emploi du charbon de bois dans la fabrication du carbure.* — On émet souvent l'opinion que le charbon de bois n'est pas propre à la fabrication du carbure de calcium, et l'on pouvait, récemment, lire cette affirmation dans la « Zeitschrift f. Calciumcarbidfabrikation », II, 416 et III, 19. Un essai pratique d'assez longue durée permet de réfuter cette opinion erronée. Durant 1 an 1/2 environ, on a pu employer, comme matière première de très bonne qualité, du charbon de bois, et, notamment, celui qui provient des distilleries de bois de l' « Actiengesellschaft für Trebertrocknung », à Cassel.

On employait, en moyenne, 780 kilogrammes de ce charbon de bois pour obtenir 1 000 kilogrammes de carbure. L'utilisation de l'énergie électrique est très avantageuse ; on obtenait facilement 4 à 4,3 kg. de carbure de calcium par cheval-24 heures ; avec un travail soigné on en a même obtenu 4,5 à 4,7, donnant environ 300 litres de gaz au kilogramme. Les meilleurs résultats et la meilleure utilisation de l'énergie électrique obtenus avec le charbon de bois, plutôt qu'avec le coke, reposent peut-être sur le fait, qu'à la chaleur de l'arc, le premier est plus facilement transformé en graphite que le second. Le charbon de bois réagit aussi plus facilement que le coke.

Le carbure préparé à partir du charbon de bois fournit un acétylène très pur. Les chiffres ci-dessous pourront servir de termes de comparaison ; on a trouvé dans 1 mètre cube d'acétylène :

	Acétylène du carbure préparé au charbon de bois		Acétylène du carbure préparé au coke. (Provenances diverses)		
	a	*b*	*a*	*b*	*c*
	(cent. cubes)	(cent. cubes)	(cent. cubes)	(cent. cubes)	(cent. cubes)
H^3P	243	199	236	380	456
H^2S	73	non déterminé	505	457	non déterminé

Si le carbure préparé au charbon de bois est décomposé par une quantité d'eau suffisante, on peut l'employer à l'éclairage sans purification préalable. Ce carbure est aussi tout désigné pour les lampes transportables auxquelles on ne peut guère combiner un système pour purifier le gaz.

3. *Analyse.* — On a effectué la détermination des impuretés du gaz acétylène par la méthode de Lunge et Cedercreuz (1), au moyen de l'hypochlorite de soude ; au lieu d'employer, pour renfermer la solution d'hypochlorite, un tube à 10 boules, on s'est servi de deux tubes de verre de 15 millimètres de diamètre intérieur et de 700 millimètres de long, recourbés simplement et dans lesquels pénètrent deux petits tubes adducteurs.

Le tube de l'entonnoir à robinet doit être long d'environ 30 centimètres, et le réservoir doit avoir une contenance d'environ 150 centimètres cubes. Ce volume d'eau suffit pour décomposer 50 à 55 grammes de carbure de calcium. On peut combiner, avec la détermination des impuretés du gaz, celle du rendement du carbure en acétylène. C'est dans ce but qu'on intercale un tube à chlorure de calcium. On n'a plus, dès lors, qu'à opérer comme avec l'appareil construit par Bunsen, et souvent modifié depuis, pour la détermination de l'acide carbonique ; appareil si connu, qu'il n'est pas nécessaire

(1) *Zeits. für ang. Chem.*, 1897, 251 ; *Moniteur Scientifique*, janvier 1898, p. 60.

d'entrer dans ses détails. De la perte de poids que cause le dégagement d'acétylène, on déduit le rendement en gaz. 1 litre d'acétylène pèse 1,161 gr. (1).

On se sert d'eau pour décomposer le carbure ; il est inutile d'ajouter un sel quelconque pour diminuer la rapidité de la réaction. On élimine presque totalement le dégagement de vapeur d'eau en plaçant le ballon, qui sert à l'analyse, dans une capsule pleine d'eau froide. On laisse couler 5 à 6 gouttes d'eau par minute.

Comme on ne se sert que d'eau pour décomposer le carbure, le résidu peut servir à une analyse ultérieure.

On doit encore signaler le fait que les globules de ferro-silicium, qu'on rencontre parfois dans le carbure, se dissolvent aisément dans un mélange d'acides sulfurique et fluorhydrique, tandis qu'ils sont presque complètement insolubles dans les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique. Le carbure de silicium qu'on trouve aussi dans le carbure de calcium se désagrège par fusion avec un mélange de carbonate et de peroxyde de sodium.

Usine électrochimique de Neuheim-sur la-Ruhr.

Sur la préparation électrolytique des liquides de blanchiment.

Par **M. F. Fœrster.**

(*Die Chemische Industrie*, 15 novembre 1899).

Le but du présent article est de discuter la théorie de la production électrolytique des solutions d'hypochlorite à la lumière des expériences (souvent rendues peu intelligibles par des actions secondaires), de Fogh (2), Œttel (3), Haber et Grinberg (4), Bischoff et Foerster (5), Wohlwill (6), Jorre et Fœrster (7), Muller (8) et Sieverts (9) qui, tous, ont étudié l'électrolyse des solutions de chlorures alcalins. Nous examinerons ensuite, comme terme de comparaison, les principes sur lesquels sont basés les appareils industriels destinés à produire les agents liquides de blanchiment (10).

Ces solutions sont préparées électrolytiquement à partir des chlorures alcalins, on n'utilise que rarement les chlorures de calcium et de magnésium. Avant d'étudier la façon dont ces derniers se comportent, nous examinerons d'abord ce qui se passe pour les solutions de chlorure de potassium ou de sodium purs.

Dans l'électrolyse de ces sels il se produit, à la cathode, l'hydrate alcalin et de l'hydrogène libre, les ions métalliques qui perdent leur charge décomposant immédiatement l'eau pour repasser à l'état d'ions. A l'anode, les ions chlore, qui se séparent d'abord uniquement, donnent du chlore libre. La dépense de travail, nécessaire à ce processus, peut être exprimée par la valeur de la force électromotrice de polarisation ; or, la tension nécessaire aux bornes de la cuve électrolytique est d'au moins 2,2 volts (11).

Le chlore produit sature d'abord la partie de la solution qui avoisine immédiatement l'anode, et il s'en dégage aussi à l'état gazeux, mais ce dernier phénomène n'est pas de longue durée s'il n'existe pas de diaphragme entre les électrodes. L'alcali formé à la cathode se répand rapidement dans la solution, soit d'une façon mécanique, grâce au dégagement d'hydrogène, soit du fait de la migration des ions hydroxyle avec le courant, et vient réagir sur le chlore libre, de façon qu'une nouvelle quantité peut en être dissoute à l'anode. A partir de ce moment il ne se dégage plus de chlore gazeux, il est entièrement absorbé par l'alcali formé à la cathode, et cela d'autant plus facilement que la quantité de base correspondant au chlore qui s'est dégagé maintient la solution alcaline (au plus $\frac{1}{500}$ normale, mais souvent beaucoup moins). Par l'action du chlore anodique sur les ions hydroxyle, c'est-à-dire sur l'alcali provenant de la cathode, il se forme exclusivement de l'hypochlorite ; il se passe absolument la même réaction que lorsqu'on dirige un courant de gaz chlore dans une solution alcaline, réaction que, suivant la théorie des ions, nous écrirons :

$$Cl^2 + \overset{+}{R} + \overset{-}{OH} = ClOH + \overset{+}{R} + \overset{-}{Cl}$$

L'acide hypochloreux libre formé est aussitôt neutralisé par une seconde molécule de base, car, dans notre cas, il se forme un ion hydroxyle (ou une molécule de base), lorsque un atome de chlore est mis en liberté.

On nous permettra d'insister un peu sur cette action du chlore sur l'alcali, d'autant que le travail classique de Gay-Lussac (12), sur ce sujet, paraît être resté, jusqu'à ces derniers temps, passablement ignoré des savants. Si l'on dirige du chlore dans une solution alcaline, quelle que soit la teneur initiale en alcali, pourvu que l'alcali soit constamment en excès et si l'on opère à des températures qui ne sont pas supérieures à 50°-60°, il se forme comme seul produit principal un hypochlorite. Mais, dès que le chlore se trouve en excès, l'hypochlorite se transforme en chlorate. Cette transformation a lieu d'autant plus rapidement, que la solution était plus concentrée et plus chaude ; elle demeure toujours incomplète aux grandes dilutions, et la vitesse de réaction est encore très faible lorsque la concentration de l'oxygène actif est de 1 ‰.

On comprend qu'un excès de chlore mette en liberté de l'acide hypochloreux capable d'oxyder en chlorate son propre sel, ainsi que le chlorure. Ce n'est que si la solution est portée à 70° ou même 90°,

---

(1) A 0° et à la pression de 760 millimètres. — (2) *Diss.*, Iéna, 1899. — (3) *Zeits. f. Elek.* I, 354 et V, 1. — (4) *Zeits. f. anorg. Chem.*, 16, 329. V. aussi Haber, *Technische Elektrochemie*, 444-457. — (5) *Zeits. f. Elek.*, IV, 464. — (6) *Zeits. f. Elek*, V, 52. — (7) *Journ. f. prakt. Chem.*, 59, 53. — (8) *Zeits. f. anorg. Chem*, 22. — (9) *Zeits. f. Elek.*, VI.— (10) Voir *Chem. Industrie*, 1898, p. 154, 1899, p. 265.— (11) V. Œttel, *Chem. Ztg.*, 18, 69, et Lorenz, *Zeits. f. Elek.*, IV, 247. — (12) *Ann. d. Chem,*, 43, 153.

que l'hypochlorite peut se transformer directement en chlorate, sans qu'un excès de chlore soit nécessaire ; mais cette réaction se produit toujours avec dégagement d'oxygène.

Si donc il est facile d'obtenir par voie chimique des solutions d'hypochlorite de teneur quelconque et presque neutres, on peut supposer qu'en électrolysant une solution neutre d'un chlorure alcalin à température peu élevée, les quantités équivalentes de chlore et d'alcali qui se forment produiront de l'hypochlorite en proportion directe avec le courant employé. Or, il y a bientôt dix ans que Fogh a reconnu que cette action est limitée.

Cela tient à deux causes. Les hypochlorites sont des agents d'oxydation puissants ; s'ils parviennent à la cathode, ils réagissent sur l'hydrogène qui y est libéré, même si leur concentration est faible ; ils sont ainsi transformés en chlorures, et une partie de l'oxygène actif obtenu à l'anode sous forme d'hypochlorite est ainsi perdue ; le rendement du courant est plus faible, de ce chef, que celui que la théorie fait prévoir. Mais, tant que tout l'hypochlorite qui se forme n'est pas réduit, sa concentration croît, et avec celle-ci, d'après la loi des masses, la quantité de sel réduit, jusqu'à ce que cette dernière devienne égale à la quantité de sel formé. A partir de ce point,le rendement ultérieur du courant devient nul. Cette limite, qu'on a pu observer dans l'électrolyse de l'iodure de potassium, ne peut être atteinte avec les chlorures alcalins, le second facteur qui diminue la production d'hypochlorite se faisant sentir auparavant.

Avant d'en parler, nous devons d'abord examiner si l'on peut diminuer ou même annuler la réduction à la cathode. Le procédé le plus efficace pour y parvenir est d'employer un diaphragme. De fait, là où l'on emploie, comme dans la chimie organique industrielle, des solutions concentrées d'hypochlorite, on fait bien réagir le chlore produit à l'anode sur l'alcali formé séparément à la cathode. Mais c'est revenir à l'ancienne fabrication, qui ne permet que difficilement d'obtenir des solutions presque neutres, point très important pour le blanchiment. L'électrolyse est justement un procédé très sûr pour réaliser cette condition, puisque le chlore et la base sont produits en quantités équivalentes. On conserve donc, pour l'obtention des liquides de blanchiment par électrolyse, les appareils sans diaphragmes pour lesquels le mode de travail est le plus simple.

La réduction varie beaucoup d'importance suivant la densité de courant et suivant la température de l'électrolyte. Plus la cathode est grande, pour une quantité de courant donnée, c'est-à-dire plus la densité de courant est faible, plus aussi l'hydrogène produit entre en contact avec l'hypochlorite et le réduit ; et plus la cathode est petite, plus aussi l'hydrogène a de chances de se dégager sans avoir réagi sur l'hypochlorite. En augmentant la densité de courant le plus possible, on peut donc diminuer fortement la réduction à la cathode. D'après les essais d'Œttel, pour une densité de 0,015 amp.-cm² à la cathode, l'action réductrice, après 3 heures d'électrolyse, détruisait les 90 °/₀ de l'hypochlorite qui se formait, tandis que pour une densité 10 fois plus forte, cette valeur n'était que de 55 °/₀ au bout de 2 heures d'électrolyse, bien que la concentration de l'hypochlorite fût quatre fois plus forte que dans la première expérience.

En outre, la rapidité de la réduction électrolytique, comme celle de beaucoup de réactions chimiques, augmente notablement quand la température s'élève, et, toutes choses égales d'ailleurs, il y a plus d'hydrogène consommé à haute qu'à basse température. On pourra donc obtenir des rendements relativement *satisfaisants par un refroidissement convenable de l'électrolyte*. En électrolysant avec une densité de courant à la cathode de 5 ampères par centimètre carré une solution à 20 °/₀ de chlorure de potassium maintenue entre 18°,5 et 24°, Haber et Grinberg ont obtenu une solution contenant 11,24 gr. de chlore actif au litre, avec un rendement égal aux 80 °/₀ du rendement théorique.

On peut encore diminuer la réduction de l'hypochlorite par addition de faibles quantités de composés de la chaux ou de la magnésie, dont les hydrates peu solubles se déposent au pôle négatif, entourent la cathode et, sans nécessiter un accroissement notable de la tension aux bornes de la cuve, empêchent en partie le contact immédiat de l'hydrogène libéré avec l'hypochlorite. C'est ainsi que les impuretés des sels bruts des salines élèvent le rendement en hypochlorite dans l'électrolyse de ces solutions.

On peut annuler presque complètement, à 2 ou 3 °/₀ près du courant total, la réduction cathodique dans l'électrolyse des chlorures alcalins, en additionnant, la solution comme E. Müller l'a montré, d'environ 0,2 °/₀ de chromate jaune de potasse. Ce procédé, dont on ne connaît pas encore le mécanisme, ne peut évidemment, vu la couleur intense du chromate, être employé dans la préparation des liquides de blanchiment, mais son emploi a permis d'étudier et de définir d'une façon très claire le second facteur qui diminue la production d'hypochlorite.

Le second facteur, c'est la transformation de l'hypochlorite en chlorate. Si, à chaque instant, dès qu'ils ont été formés, tout l'alcali se combinait à tout le chlore, il ne pourrait pas se produire de chlorate à partir de l'hypochlorite, surtout si l'on tient compte de la faible basicité initiale du liquide. En réalité, bien que le mélange des deux composés formés soit activé par le dégagement d'hydrogène, il se produit toujours en excès du chlore à l'anode et de l'alcali à la cathode, et l'hydrogène ne favorise nullement la propagation du premier de ces corps. La production d'hypochlorite a donc lieu principalement au voisinage de l'anode, le chlore en excès met en liberté de l'acide hypochloreux, et, plus cette réaction a lieu près de l'anode, moins rapidement l'acide est saturé par l'alcali et plus il a le temps d'oxyder en chlorate l'hypochlorite formé. Cette oxydation augmentera nécessairement aussi en même temps que la concentration en hypochlorite. Ainsi donc, même s'il n'y avait pas de réduction à la cathode, la concentration des solutions d'hypochlorite obtenues ne pourrait dépasser une limite assez basse.

La concentration pour laquelle la transformation en chlorate commence à devenir importante est notablement plus forte que celle où la réduction s'opère. Mais les conditions grâce auxquelles on peut diminuer cette dernière action agissent dans le même sens sur la première.

Et, tout d'abord, comme une élévation de température favorise l'oxydation à l'anode, même à ce seul point de vue il est important de maintenir l'électrolyte froid.

Quand on examine l'influence de la densité de courant sur les phénomènes qui se produisent à l'anode, on remarque encore une réaction secondaire qui diminue le rendement en hypochlorite. En effet, on doit considérer les sels alcalins de l'acide hypochloreux comme fortement dissociés. Plus il se produit d'hypochlorite et plus il y a d'anions $\overline{ClO}$ soumis à l'influenee du courant à côté des ions chlore. Or, les travaux de Müller ont montré que le potentiel de décharge de ces anions est moins élevé que celui des anions $\overline{Cl}$; ils prendront donc fortement part aux phénomènes de décharge, même si leur concentration est relativement faible. Comme la plupart des anions des acides oxygénés, ils rentrent en solution en même temps qu'il se dégage de l'oxygène, et donnent de l'acide hypochloreux. Ce phénomène ne correspond donc pas à une perte en oxygène actif déjà formé, mais bien à une perte de courant, car au lieu que ce dernier décharge des ions chlore, il ne fait que produire un inutile dégagement d'oxygène. L'acide hypochloreux libre ainsi produit réagit aussi pour transformer l'hypochlorite en chlorate, tant qu'il n'est pas neutralisé par l'alcali venant de la cathode.

Il est donc, en second lieu, très important de diminuer autant que possible la décharge des ions $\overline{ClO}$ à l'anode. Or, plus la densité de courant à l'anode est forte, plus le potentiel anodique est élevé et plus aussi les ions, dont le potentiel est élevé, peuvent concourir au phénomène de décharge ; ici, ce sont les ions chlore. Il est vrai qu'alors l'hypochlorite est plus concentré à l'anode ; c'est pourquoi l'influence la densité du courant est beaucoup moins importante à l'anode qu'à la cathode. On choisira cependant de la plus forte densité possible, surtout si la forme de l'anode est suffisamment bien choisie pour permettre un rapide mélange des composés qui y sont produits avec la solution.

Il pourrait sembler qu'on influe sur le dégagement des ions $\overline{ClO}$ en choisissant la concentration maximum des ions chlore. Mais, comme d'après la loi de Nernst il faut décupler la concentration pour abaisser le potentiel de décharge de 0,05 volt, on n'a pas à attendre un grand effet de ce côté, la différence entre les potentiels des ions $\overline{Cl}$ et $\overline{ClO}$ étant d'un dixième de volt. De fait, ce n'est que dans les solutions très diluées de chlorures alcalins (1 à 3 $^0/_0$) qu'on remarque une production un peu plus abondante d'oxygène, tandis que de 7 à 30 $^0/_0$ les solutions de chlorure de sodium ne présentent pas de différence bien appréciable quant à leur rendement en hypochlorite.

La concentration de l'électrolyte ne joue donc un rôle important que du fait qu'une solution trop diluée nécessite un voltage élevé lorsqu'on emploie une forte densité de courant. Cette augmentation se traduit par une production de chaleur qui élève la température de l'électrolyte. D'autre part, on tient le plus possible à économiser le sel, et comme il n'en est jamais employé qu'une faible fraction à la production d'hypochlorite, c'est à l'expérience d'enseigner jusqu'à quel point un appareil donné permet d'abaisser la concentration en sel de la solution sans que la quantité de chaleur produite par un courant de densité voulue devienne trop gênante.

Nous allons maintenant examiner de près deux expériences de E. Müller sur la marche que suit avec le temps la production d'hypochlorite et la concentration limite qu'on peut atteindre. La première expérience a été effectuée sur 500 centimètres cubes d'une solution de chlorure de sodium à 30 $^0/_0$, avec une intensité de courant de 4,5 amp., et une densité de courant de 0,075 amp.-cm^2 à l'anode et 6,18 amp.-cm^2 à la cathode ; la seconde sur 100 centimètres cubes d'une solution à 20 $^0/_0$, avec une intensité de courant de 4 ampères et une densité de courant de 0,08 amp.-cm^2 à l'anode et de 7,48 amp.-cm^2 à la cathode. La différence entre les deux expériences porte donc surtout sur la densité de courant à la cathode. On maintenait la température de 8° à 15°, ce qui industriellement n'est guère possible ; on ne peut donc comparer directement les résultats obtenus ainsi avec ceux de l'industrie. Les chiffres représentant la réduction à la cathode et la quantité d'oxygène produit sont exprimés en $^0/_0$ du travail total du courant, et on en a déduit le rendement. Ces données ont été calculées en comparant les résultats d'analyse des gaz produits dans la cuve électrolytique et dans un voltamètre à gaz tonnant placé dans le circuit.

Expérience n° 1

Temps (heures)	Rendement en $^0/_0$ du rendement théorique	Réduction en $^0/_0$ du courant	Oxygène dégagé en $^0/_0$ du courant	Oxygène à l'état d'hypochlorite dans 100 cm^3 (grammes)	Oxygène à l'état de chlorate dans 100 cm^3 (grammes)	Rapport de l'oxygène à l'état d'hypochlorite à l'oxygène actif total
1/4	86,0	8,8	5,2	0,034	—	—
1/2	82,6	13,4	4,0	0,078	—	—
3/4	77,5	18,4	4,1	0,146	—	—
1	73,2	23,1	3,7	0,182	0,016	92 $^0/_0$
1 1/2	64,6	30,7	4,7	0,286	0,014	95
2	54,8	36,4	8,8	0,316	0,046	87
3	46,7	44,1	9,2	0,43	0,08	84
4	36,7	51,2	12,1	0,52	0,15	78
6	34,7	51,1	14,2	0,55	0,31	64
7	32,3	51,4	16,3	0,55	0,42	56,5

Expérience n° 2

Temps (minutes)	Rendement du courant en °/₀ du rendement théorique	Réduction en °/₀ du courant	Oxygène dégagé en °/₀ du courant	Oxygène à l'état de chlorate dans 100 cm³ (grammes)
10	?	7,6	?	0,165
20	73,2	11,5	15,3	0,301
30	72,7	12,0	15,3	0,381
45	65,1	14,3	20,6	0,471
60	55,6	17,0	27,4	0,50
90	54,2	17,3	28,5	0,50

On voit que la plus forte teneur en hypochlorite qu'on puisse atteindre correspond à environ 0,55 gr. d'oxygène actif, c'est-à-dire 2,44 gr. de chlore dans 100 centimètres cubes, quand on opère entre 8° et 15° ; elle n'augmenterait pas beaucoup si l'on diminuait la réduction plus que dans l'expérience n° 2. En outre, plus on s'approche de cette limite, plus aussi l'on doit se résoudre à des pertes de courant. Ceci est surtout vrai dès que la production du chlorate commence à prendre de l'importance, et cela a lieu dès que la teneur en hypochlorite correspond à 1,33 gr. de chlore actif dans 100 centimètres cubes, chiffre qui diminue encore lorsque la température s'élève. Tant qu'on n'atteint pas ces concentrations, on peut, en diminuant convenablement la réduction à la cathode, obtenir un rendement relativement satisfaisant en hypochlorite. Quant à la limite des concentrations qu'on doit choisir pour la marche industrielle, c'est, dans chaque cas, le calcul des frais qui doit la déterminer. Si l'énergie électrique est bon marché en comparaison de la valeur de la solution chlorée, on peut obtenir un liquide d'activité voulue en employant peu de sel ; mais, si l'on veut faire des économies de courant, on emploiera des solutions plus concentrées de sel pour fabriquer des solutions plus diluées d'hypochlorite.

La dilution des solutions l'hypochlorite, obtenues par voie électrolytique, n'a du reste aucun inconvénient pour le but à atteindre. En effet, la teneur en chlore des liquides employés pour le blanchiment du coton et de la toile est, au maximum, de 0,1 à 0,2 °/₀ ; on devra donc diluer fortement les solutions obtenues avant de les utiliser ; elles ne doivent oxyder que des traces de matières colorantes et embellir la plus possible la fibre.

C'est surtout de ce côté que les avantages des liquides électrolytiques se font sentir. Ils sont en effet presque absolument neutres et ne contiennent ni base ni acide qui puisse attaquer la fibre. En outre, on sait depuis longtemps que pour le blanchiment il faut transformer en hypochlorite de soude presque neutre, au moyen du carbonate de soude, les solutions d'hypochlorite de chaux obtenues à partir du chlorure de chaux, avant de s'en servir. Autrement il se forme facilement, dans la fibre, un dépôt de chaux à l'état de sel organique ; ce dépôt obstrue les pores et nécessite souvent un lavage ultérieur avec une solution faiblement acide et même un second blanchiment. La préparation électrolytique est, aujourd'hui, à la fois plus simple et meilleur marché que celle à partir du chlorure de chaux.

Nous avons déjà dit que ces solutions électrolytiques sont, pour la plupart, faiblement alcalines. Il peut cependant arriver, par exemple lorsqu'il se précipite de petites quantités de chaux ou de magnésie à la cathode, qu'il ne reste plus suffisamment d'alcali en solution pour neutraliser tout l'acide hypochloreux venant de l'anode ; il en reste alors une certaine quantité à l'état libre, et d'autant plus qu'il y a eu plus de chaux ou de magnésie précipitée à la cathode. Si même il s'en précipite trop, l'électrolyte peut alors contenir du chlore libre à cause du manque d'ions hydroxyle. On peut, en tous cas, négliger ce dernier point, car le chlore s'échappe de la solution et est rapidement éliminé. S'il existe dans le liquide une faible portion du chlore actif à l'état d'acide hypochloreux libre, comme cela arrive dans l'électrolyse des solutions de chlorure de chaux ou de chlorure de potassium à 10 °/₀ additionnées de faibles quantités de magnésie, son action est beaucoup plus rapide que s'il était tout à fait neutre. Cela provient du fait que l'acide hypochloreux est un oxydant beaucoup plus énergique que ses sels. Il attaque la matière colorante avec production d'acide chlorhydrique, et celui-ci met en liberté une nouvelle quantité d'acide hypochloreux, de sorte qu'il suffit d'une trace initiale de ce dernier pour accélérer fortement la réaction. Lunge et Landolt l'ont prouvé depuis longtemps (1) en montrant qu'on rendait plus actives les solutions de chlorure de chaux en leur ajoutant une petite quantité d'un acide faible. Comme on le voit, on peut faire subir le même traitement aux solutions électrolytiques, ou même, à partir de solutions de chlorures purs, les rendre plus actives en choisissant la cathode d'une forme telle qu'en se dégageant l'hydrogène entraîne un peu de l'alcali formé.

On comprend facilement que l'accélération du blanchiment produite par une très faible teneur en acide hypochloreux libre ne soit pas sans valeur pour l'industrie.

La présence de cet acide est absolument nuisible à la stabilité des solutions d'hypochlorite. D'après ce que nous avons dit de son action sur ses sels, il tend à transformer l'hypochlorite en chlorate. Il est vrai qu'à la concentration dont nous parlons, la transformation est lente, assez rapide cependant pour abaisser, en 6 heures, de moitié le titre d'une solution d'hypochlorite à 0,2 ou 0,3 °/₀ d'oxygène actif, tandis qu'une solution, absolument neutre se conserve plusieurs jours sans altération. Pour des concentration inférieures à 0,1 °/₀ d'oxygène actif, cette différence ne se fait plus guère sentir.

Il ne suffit donc pas, pour se rendre compte de la valeur d'une solution électrolytique d'hypochlorite, de déterminer uniquement la quantité de ce sel ; il faut aussi savoir si elle est neutre, acide ou alcaline. Ce n'est pas directement possible, car l'acide hypochloreux attaque les indicateurs, mais on y

(1) *Chem. Ind.*, 1885, 344.

arrive facilement en suivant le procédé du Dr Jorre : on ajoute, peu à peu et en agitant fortement, à l'échantillon d'hypochlorite à analyser, un excès d'eau oxygénée à 3 %, préalablement neutralisée. Les réactions suivantes se passent alors instantanément et quantitativement à la température ordinaire :

$$ROCl + H^2O^2 = RCl + H^2O + O^2$$
$$HOCl + H^2O^2 = HCl + H^2O + O^2$$

L'hypochlorite donne donc du chlorure neutre, et l'acide hypochloreux de l'acide chlorhydrique qu'on titre de la façon ordinaire.

Nous allons maintenant examiner le point de vue industriel de la question.

Comme on ne peut préparer par électrolyse que des solutions diluées d'hypochlorite, leur fabrication doit se faire à l'endroit même où elles sont employées, afin d'éviter les frais beaucoup trop onéreux du transport.

On a, dans cette industrie, à électrolyser en peu de temps, avec une forte densité de courant, de grandes quantités de solutions. Dans ce cas, on répartit le liquide dans une série de cuves électrolytiques montées en tension, au moyen desquelles on peut, avec un voltage plus élevé et un courant plus faible, obtenir le même effet utile.

Ce procédé présente, en outre, l'avantage de pouvoir employer, de jour, à l'électrolyse une dynamo d'éclairage, de 110 volts par exemple. On peut simplifier énormément le couplage et la forme des cuves à employer en utilisant des électrodes bipolaires ou conducteurs médians. On nomme ainsi des conducteurs divisant en un certain nombre de compartiments la cuve électrolytique entre l'anode et la cathode, et qui ne sont reliés directement ni avec les bornes du courant, ni entre eux. Le système qu'on obtient ainsi fonctionne absolument comme un nombre de cuves montées en série égal au nombre des compartiments formés, et nécessite la même tension, mais il permet d'opérer avec une ou deux grandes cuves électrolytiques au lieu d'une quantité de petits récipients ; on économise ainsi la main d'œuvre et l'espace ; on supprime, en outre, la plupart des contacts, ce qui est très important pour le nettoyage et la marche continue de la fabrication. Il est donc clair que tous les appareils à électrodes bipolaires sont supérieurs à ceux formés d'une série de cuves isolées montées en tension, comme celui de Weiss (1) par exemple.

Le phénomène qu'on utilise avec les électrodes bipolaires a déjà été observé par Davy et est facile à expliquer. Représentons-nous une cuve électrolytique prismatique limitée par deux électrodes, séparée en deux compartiments étanches par un conducteur approprié, une feuille de platine par exemple, placée parallèlement aux électrodes, et remplie d'une solution de sel. Quand on réunit les électrodes à une source de courant, les anions tendent à migrer vers l'anode, les cathions vers la cathode, mais ils sont arrêtés dans leur mouvement par la lame de platine. S'ils peuvent neutraliser leurs charges à travers la lame de platine, le courant ne s'interrompra pas, mais cela n'est possible que si du chlore est libéré du côté de la cathode et du sodium du côté de l'anode. Les choses se passeront donc comme si nous avions deux cuves montées en série, dans lesquelles les deux électrodes réunies par un fil correspondent aux deux faces de l'électrode bipolaire. Il s'ensuit que le courant ne peut traverser la cuve que si la tension entre le conducteur médian et les deux électrodes est supérieure à la force contre-électromotrice de polarisation de la solution. Tout se passe de la même façon si, au lieu d'avoir *une* électrode bipolaire, on en a plusieurs. Chaque compartiment se comporte comme une cuve séparée et nécessite la même tension.

Si l'on a $n - 1$ électrodes bipolaires, on forme n compartiments, et, pour obtenir une intensité de courant déterminée on doit employer un voltage n fois plus élevé que pour une seule cuve ; mais on obtient aussi, dans le même temps et avec la même intensité de courant, une production n fois plus forte que dans une seule cuve. On peut aussi considérer comme électrodes bipolaires des conducteurs plongeant dans la cuve tout en ayant une surface plus faible que la section de celle-ci. Dans ce cas, tous les cathions et les anions ne se déchargent pas sur le conducteur médian ; une partie, n'étant gênée en rien dans son mouvement, pourra se transporter jusqu'à l'autre électrode. Une fraction de la tension ne servira qu'à vaincre les résistances de friction qui s'opposent à la migration de ces ions sur un parcours plus étendu ; avec $n - 1$ électrodes bipolaires nous n'obtiendrons pas une production n fois supérieure à celle d'une seule cuve, mains moindre, et les pertes en courant seront d'autant plus fortes que le conducteur médian coupera moins les lignes de force idéales allant d'une électrode à l'autre. Si, dès lors, on utilise, comme électrode bipolaire, un châssis non conducteur dans lequel on place, avec autant d'étanchéité que possible, un corps conducteur, et si l'on choisit des électrodes de même grandeur que ce dernier, on évitera presque complètement une déviation des lignes de force dans l'électrolyte et l'on n'aura que d'insignifiantes pertes de courant.

Ce procédé est, industriellement, le plus facile à réaliser. Il n'est pas pratique d'employer comme conducteur médian une seule *feuille* de platine, trop chère si elle est épaisse, trop fragile si elle est mince. C'est pourquoi C. Kellner, a proposé des électrodes bipolaires en *fil* de platine ou, ce qui n'est pas beaucoup plus cher de platine iridié.

Les « électrodes à pointes ou à arêtes » qu'il a récemment décrites dans ses brevets (2) sont construites de la façon suivante : Ou bien on place parallèlement au sens du courant un certain nombre de courts fils de platine dans une plaque de verre percée de trous, naturellement sans diminuer trop la grandeur de la paroi non conductrice et en ne laissant sortir de la plaque que la pointe des fils ; chacun de ceux-ci forme une petite électrode bipolaire indépendante ; au total ils font le même effet que s'ils étaient réunis en une seule électrode. Ou bien on recouvre des deux côtés la partie médiane d'une plaque de verre d'un treillis de platine à larges mailles et on les réunit, à travers le verre, par un cer-

(1) D. R. P. nos 87077. V. aussi Haber, *Elektrochemie*, p. 454.
(2) D. R. P., nos 99880 et 104442.

tain nombre de fils. La difficulté est d'obtenir une bonne étanchéité aux points de jonction afin que les ions soient le plus possible arrêtés dans leur mouvement. Cette difficulté sera encore plus grande dans le premier système, les trous étant beaucoup plus nombreux. Avec le deuxième dispositif, par contre, les fils de contact étant traversés par un courant plus intense, s'échauffent plus, ce qui est aussi défavorable au point de vue que nous signalons.

Les plaques, une fois préparées, sont placées parallèlement dans la cuve et maintenues au moyen de lames de verre à des distances convenables. On les réunit, en outre, par un support d'ébonite. Les plaques extrêmes ne portent une armature qu'à l'intérieur, et celles-ci sont réunies à la source de courant.

Tout le système d'électrodes est placé dans un récipient. Le fond de celui-ci forme canal et est muni d'un tube d'abduction de la solution. Les électrodes sont disposées de telle sorte que le liquide ne peut monter qu'entre elles pour ressortir par le haut de la cuve.

Ce procédé paraît devoir s'appliquer très bien à l'industrie des solutions de blanchiment, car il permet l'emploi des fortes densités de courant reconnues si favorables à une bonne utilisation de l'énergie. La facilité avec laquelle les composés produits dans le voisinage immédiat de l'anode se mélangent au reste du liquide dans ce système est aussi très favorable. Le passage continu de l'électrolyte devant les électrodes agit dans le même sens.

Il est évident que la forte densité dn courant élève rapidement, et d'une façon nuisible au rendement, la température du bain. C'est pourquoi Kellner recommande de faire passer le liquide assez rapidement dans l'électrolyseur. La solution passe ensuite dans un réfrigérant qui la ramène à 20°-25° au plus et de là retourne à la cuve ; elle parcourt ce cycle jusqu'à ce qu'elle ait la teneur voulue en hypochlorite.

D'après les essais de Haber (1) on obtient, en utilisant 50-70 % du travail du courant, 1 gramme de chlore actif dans 100 centimètres cubes, à partir d'une solution à 10 ou 11 % de sel. En prenant la moyenne de ces chiffres et en considérant, d'après le même auteur, que dans chaque compartiment on doit avoir une tension aux bornes de 5,75 volts, on voit que 1 000 kilowatts-heure permettent d'obtenir 138 kilogrammes de chlore, soit 13 m^3,8 de la solution précitée. Ceci coïncide bien avec les données d'Engelhardt (2) sur la marche de la fabrication par le procédé Kellner ; cet auteur indique que 1 000 kilowatts-heure fournissent 143 kilogrammes de chlore à la concentration de 0,85 %.

Bien que, par le procédé Kellner, on soit très économe de platine, le coût d'installation et les frais d'amortissement n'en restent pas moins élevés. On ne peut cependant employer d'autre métal, non seulement pour l'anode, mais même pour la cathode. En admettant même qu'on parvienne à protéger complètement de la solution les soudures de la partie en platine de l'électrode bipolaire avec l'autre partie, ou qu'on installe des bains en série, il n'en reste pas moins indiscutable que les métaux comme le fer, le nickel et le cuivre, même en tant que cathodes polarisées, sont très rapidement attaqués par les solutions diluées d'hypochlorite. L'électrolyte est rendu trouble par l'oxyde de fer de nickel ou de cuivre, et la présence des deux derniers peut donner lieu à une abondante décomposition d'hypochlorite, en même temps qu'il se dégage de l'oxygène. Cette propriété de l'oxyde de cuivre augmente encore la valeur du procédé avec électrodes bipolaires ; en effet, les contacts, d'où il peut facilement tomber des impuretés cuivreuses, sont en majeure partie supprimés.

Les seules électrodes qu'on puisse envisager, dans cette industrie, à côté des électrodes de platine, sont celles en charbon, quoique ceci ne doive pas être pris à la lettre. Les électrodes de charbon employées comme anodes peuvent en effet être oxydées par l'acide hypochloreux qui s'y forme, et cela d'autant plus qu'il s'en produit plus dans un temps donné, que, par conséquent, le dégagement d'oxygène est plus abondant et la solution électrolysée plus diluée (3). On peut cependant espérer qu'il soit possible de préparer des charbons tels qu'ils puissent résister un certain temps à l'action de l'acide hypochloreux et, par un choix convenable de la densité du courant et de la concentration, qu'ils ne causent pas une perte trop considérable en oxygène actif. On ne possède pas de renseignements sur ce sujet, non plus que sur l'utilisation possible du charbon comme cathode et son rôle dans la réduction cathodique. La question reste ouverte quand on songe à l'influence énorme, sur les actions réductrices, de la substance de l'électrode.

Le charbon a cependant trouvé son application dans l'appareil breveté par Haas et Œttel (4), appareil qui doit spécialement servir à la fabrication de liquides pour le blanchiment. Le brevet ne donne pas de détails sur le point très intéressant de la préparation des charbons. Dans ce procédé aussi on utilise le principe de l'électrode bipolaire. Une série de plaques de charbon verticales et parallèles, maintenues par du ciment dans une cuve rectangulaire également en ciment, servent de conducteurs médians. Aux deux extrémités de la cuve sont placées les électrodes reliées à la source de courant. Une fois sur deux, le massif de ciment supportant une plaque est percé d'une fente horizontale. Alors l'électrolyte amené à l'une des extrémités de la cuve est forcé de passer tantôt sous, tantôt sur les électrodes bipolaires avant d'arriver à l'autre extrémité. De cette façon le liquide s'enrichit continuellement jusqu'à atteindre la teneur voulue en hypochlorite ; il reste plus longtemps dans l'appareil qu'avec le procédé Kellner, mais cela ne nécessite pas un refroidissement spécial, la densité de courant étant moindre. On lave la cuve en la redressant et en y envoyant un fort courant d'eau.

Cet appareil est bien meilleur marché que celui de Kellner et les électrodes bipolaires massives ne permettent pas une déviation des lignes de force.

Dans ces conditions il doit donner un effet utile analogue a celui de l'appareil de Kellner quand on opère avec des solutions à 10 % de sel. L'appareil Haas-Œttel doit déjà fonctionner dans plusieurs installations mais on ne connaît pas encore exactement les résultats qu'il a donnés.

(1) *Tech. Elektrochemie*, p. 452. — (2) *Chem. Indus.*, 1899, p. 266.
(3) Cf. Zellner. — *Versuche mit Kohlenelektroden. Zeits. f. Elek.*, IV, 453. — (4) D. R. P., n° 101296.

Si l'on considère que les préceptes que les industriels ont appliqués à la préparation des hypochlorites concordent, même par leurs points spéciaux, avec les indications fournies par la théorie, on comprend la non réussite du procédé Hermite dont on a tant parlé en son temps. Aussi, pour terminer, en dirons-nous quelques mots.

Hermite voulait, par électrolyse de l'eau de mer, obtenir une solution fortement oxydante devant servir, dans les ports, au lavage des canalisations et surtout à détruire les matières fécales. Comme des essais sérieux montrèrent que la solution obtenue ne pouvait remplir ce but, Hermite tenta d'appliquer son procédé à la préparation de liquides de blanchiment. Ses appareils, qu'il a souvent décrits, ne peuvent lutter avec les précédents. Indiquer leurs défauts nous mènerait trop loin ; nous ne parlerons que du premier de ces appareils (1) qui est bien connu, et nous montrerons combien le procédé en général et l'appareil même sont peu appropriés à cette fabrication.

Comme cathode on emploie un certain nombre de disques de zinc montés sur un axe animé d'un mouvement de rotation. Les disques frottent sur des couteaux de zinc dont le double but est d'amener le courant et d'enlever les dépôts adhérents de magnésie. Entre chaque paire de disques en zinc se trouvent les anodes formées de toiles de platine enroulées sur des baguettes de verre verticales ; les anodes sont toutes réunies ensemble ainsi qu'avec le pôle positif de la dynamo.

Dans ce cas, la densité du courant à l'anode est forte, celle à la cathode faible, elle ne doit pas dépasser 0,025 à 0,03 amp.-cm^2. La magnésie peut bien diminuer l'attaque du zinc par la solution ; mais sans doute pour économiser le courant, elle est continuellement enlevée de la cathode de telle sorte qu'on cause ainsi des pertes de courant. En tous cas les résultats très mauvais de cet appareil sont caractéristiques. On n'a obtenu en général que des solutions à 0,05 gr. ou au plus 0,075 gr. de chlore pour 100 centimètres cubes avec un effet utile du courant de 60 °/₀ dans le premier cas et seulement 45 °/₀ dans le second. A des teneurs aussi faibles, l'extrême dilution d'un électrolyte tel que l'eau de mer ne doit pas être bien nuisible ; mais l'électrolyse longue et continue, sans agitation convenable de l'électrolyte doit avoir pour effet une très fâcheuse élévation de température. La nature des sels de l'eau de mer présente aussi de sérieux inconvénients. Sur 3,5 °/₀ de sel au total, le chlorure de sodium entre pour 2,7 seulement et les sels de magnésie prédominent dans le reste. Comme le potentiel de décharge des ions $\overset{+}{Mg}$ est moins élevé que celui des ions sodium, il ne se produira, au commencement, si la densité de courant à la cathode est faible, qu'une électrolyse des sels de magnésium.

Celle-ci ne fournit que du chlore, vu l'insolubilité de la magnésie et la pauvreté de la solution en ions hydroxyle. Dans le procédé Hermite il ne se produira en grande partie, au commencement de l'électrolyse, qu'une solution de chlore et ce n'est que lorsque le chlorure de magnésium aura été en forte proportion décomposé que l'hypochlorite prendra naissance. C'est ainsi qu'on s'explique l'observation, très étrange de prime abord, que les solutions diluées obtenues par ce procédé soient moins stables que les solutions plus concentrées. Le chlore dissous s'échappe rapidement dans l'atmosphère environnante, tandis que la faible teneur en hypochlorite ou en acide hypochloreux demeure longtemps constante. Si l'on soumet une seconde fois à l'électrolyse un échantillon d'eau de mer qui a perdu, au bout d'un certain laps de temps, sa faible teneur en chlore, la teneur nouvelle, quelque faible qu'elle soit, sera beaucoup plus stable, parce que le chlore existant est à l'état d'hypochlorite, la première électrolyse ayant éliminé le magnésium ; on pourrait effectuer à meilleur marché cette transformation de l'eau de mer en l'additionnant de carbonate de soude. C'est ainsi qu'on peut facilement expliquer les remarquables observations de Hermite sur les liquides de blanchiment et de désinfection.

Formation d'acide cyanhydrique par l'action de l'acide carbonique sur le ferrocyanure de potassium, par Guido Gigli (*Chemiker-Zeitung*, XXII, 775).

Si l'on fait passer un courant d'acide carbonique dans une solution froide de ferrocyanure de potassium, on n'observe aucun effet apparent ; mais si l'on soumet le liquide à la distillation, il se trouble dès que le point d'ébullition est atteint, et l'on constate que le liquide filtré renferme de l'acide cyanhydrique. Un nouveau courant d'acide carbonique dans le liquide trouble ne produit aucun effet ; mais si l'on filtre, le liquide clair se comporte comme la solution primitive. Ce cycle d'opérations : action du gaz carbonique, ébullition, filtration et refroidissement, peut être répété un grand nombre de fois. La quantité de ferrocyanure décomposé ou d'acide cyanhydrique produit dans chaque opération est extrêmement faible, mais suffisante pour rendre illusoire l'emploi de l'acide carbonique comme moyen de rechercher le cyanure de potassium dans le ferrocyanure (méthode de Fresenius). Le précipité verdâtre qui se forme semble être le produit connu sous le nom de « sel blanc d'Everett ».

Préparation des nitrites alcalins purs, par E. Divers (*Proc. Chem. Soc.*, [199], 222).

Les nitrites alcalins peuvent être activement obtenus à l'état pur et en solutions concentrées en faisant passer de l'acide nitreux contenant un léger excès d'acide hypoazotique dans des lessives alcalines ou carbonatées de soude ou de potasse, à l'abri de l'air ; même sans précautions spéciales, il ne se forme pas de nitrates, comme on l'admet communément.

Le nitrite de potasse et celui de soude sont légèrement jaunâtres, et leurs solutions concentrées sont nettement jaunes. Le sel de soude fond à 213°C. A 15°C., 6 parties d'eau dissolvent 5 parties de ce sel. Ses cristaux sont souvent de grandes dimensions, mais peu épais. Ce sont des prismes aplatis, un peu déliquescents.

Le nitrite de soude peut être aisément purifié par recristallisation. Tel n'est pas le cas du nitrite de potasse. Celui-ci ne se présente qu'en petits prismes, très courts : il est soluble dans le tiers de son poids d'eau pure. Il est extrêmement déliquescent ; mais il est anhydre, bien que Lang et Hampe aient cru pouvoir affirmer indépendamment qu'il renferme une demi-molécule d'eau.

(1) *Zeit. f. Elek.*, II, 63, 88, 107.

ALCOOL. — FERMENTATION

La maltodextrine, ses produits d'oxydation et sa constitution.

Par MM. Horace, T. Brown et J. H. Millar.

(*Journal of the Chemical Society*, 1899, p. 286).

Dans un mémoire publié il y a trois ans par l'un de nous et G. H. Morris [1], une substance a été décrite sous le nom de maltodextrine, qui avait été isolée d'un mélange de produits obtenus par l'hydrolyse ménagée de l'amidon au moyen de diastase de malt. C'était une substance non cristallisable, ayant des propriétés optiques et réductrices définies qui correspondaient à $[\alpha]j$ 3,86 = 193°,1 et k 3,86 = 21,1. Exprimées dans la notation actuellement en usage, ces valeurs correspondent à $[\alpha]_D$ = 180° et R = 34,5, le pouvoir réducteur de la maltose étant 100.

L'homogénéité de la maltodextrine résultait de la persistance des propriétés optiques et réductrices à la suite d'un fractionnement prolongé par l'alcool, et aussi du fait que la maltodextrine traversait lentement le dialyseur sans que ses propriétés en fussent modifiées. La non fermentescibilité par la levure ordinaire et le fait établi ultérieurement que la maltodextrine fournit une osazone cristallisable, montrent suffisamment qu'elle était exempte de maltose.

L'un des caractères les plus marqués de la maltodextrine et des amyloïnes, en général, consistait en ce que ces hydrates de carbone se convertissaient entièrement en maltose cristallisable et fermentescible sous l'action de la diastase très active du malt séché à l'air. La maltodextrine ne s'est pas transformée en un mélange défini de maltose et de dextrine stable, comme cela arrive lorsqu'on saccharifie par le malt l'amidon soluble.

Dans le mémoire mentionné plus haut, nous avons exprimé l'avis que les faits connus jusqu'alors permettaient d'attribuer à la maltodextrine la formule $\left\{\begin{matrix}(C^{12}H^{22}O^{11})\\(C^{12}H^{20}O^{10})_2\end{matrix}\right.$, c'est-à-dire de la considérer comme une combinaison de deux groupes amyline ou dextrine avec un groupe amylone ou maltone.

Les déterminations ultérieures du poids moléculaire par la méthode du point de congélation ont semblé confirmer ces conclusions, mais nous n'attachons pas une grande importance à cette confirmation, ayant acquis la conviction que la méthode de congélation ne saurait être appliquée valablement aux produits non cristallisables de l'hydrolyse de l'amidon.

Les méthodes employées jusqu'à présent pour la séparation et l'analyse des produits de la saccharification de l'amidon étaient nécessairement très incomplètes et se bornaient, pour la plupart, 1° à déterminer les constantes optiques et de réduction après la séparation aussi complète que possible des produits *par fractionnement au moyen d'alcool*, 2° à étudier l'action de la diastase sur les substances séparées, et 3° à étudier la manière dont celles-ci se comportent avec la phénylhydrazine. Quelquefois on essayait de déterminer le poids moléculaire par la méthode du point de fusion et, dans d'autres cas, on étudiait l'action de la levure sur les produits avec ou sans le concours de la diastase.

Ces méthodes, qui sont très imparfaites, ont souvent fourni des résultats divergents entre les mains de différents expérimentateurs. En fait, la divergence est tellement grande qu'il n'y a pas unanimité, même quant à l'interprétation des faits les plus généraux de l'hydrolyse de l'amidon.

Après avoir tenté d'améliorer les méthodes existantes pour l'analyse des produits de transformation de l'amidon, nous nous sommes attachés à suppléer les anciennes méthodes d'attaque par d'autres basées sur de nouveaux principes. L'une de celles-ci, qui jusqu'à présent a donné les résultats les plus encourageants, consiste à étudier certains produits d'oxydation bien définis et qui peuvent être obtenus en partant de quelques dérivés non cristallisables de l'amidon. Ces produits d'oxydation sont des acides carboxyliques complexes, susceptibles d'être hydrolysés par la diastase ou les acides étendus. L'étude des sels de ces acides et la détermination de la quantité exacte de sucre qu'ils fournissent par l'hydrolyse ont jeté un jour nouveau sur la constitution du polysaccharide avant son oxydation. La méthode que nous venons d'esquisser paraît être appelée à rendre des services étendus.

Dans le présent mémoire nous nous bornerons à étudier les dérivés acides de la maltodextrine.

I. — Préparation de la maltodextrine

La préparation de la maltodextrine à l'état pur et en quantité suffisante pour un travail prolongé, n'est pas chose facile. Il faut se rappeler qu'il s'agit d'une substance absolument incristallisable et dont la solubilité ne diffère pas beaucoup de celle d'autres substances colloïdes qui l'accompagnent toujours dans le mélange des produits de l'hydrolyse partielle de l'amidon. Ce n'est que par un fractionnement prolongé et très laborieux au moyen d'alcool, qu'on peut arriver au résultat voulu. En partant du mélange de produits provenant du traitement de 2.000 à 2.500 grammes d'amidon, on peut s'estimer heureux lorsqu'on obtient 350 à 370 grammes de maltodextrine *brute*. Après une purification suffisante, on n'a guère plus de 50 à 60 grammes de maltodextrine. Ce résultat est généralement obtenu par un travail de fractionnement qui dure de *deux à trois* mois.

Le mode opératoire qui nous a donné les meilleurs résultats est celui-ci : 2 kilogrammes environ de

(1) *Journ. Chem. Soc.*, 1885, p. 527.

fécule de pommes de terre bien lavée sont employés dans chaque opération. Par le procédé usuel de gélatinisation, qui, bien entendu, doit précéder l'hydrolyse, cette quantité d'amidon exigerait 50 litres d'eau, attendu que l'empois d'amidon à plus de 4 °/₀ n'est pas maniable.

Pour réduire convenablement le volume du liquide et obtenir les produits de l'hydrolyse à l'état aussi concentré que possible, nous avons eu recours à l'artifice suivant : 500 grammes d'amidon, c'est-à-dire le quart de la quantité à employer, ont été gélatinisés avec 12 litres d'eau à 100° comme à l'ordinaire. L'empois ainsi obtenu a été refroidi à 60° environ et additionné d'une trace d'extrait de malt pour détruire la viscosité. La solution a de nouveau été chauffée à 100° et employée pour gélatiniser une nouvelle portion de 500 grammes d'amidon. Cette opération a été répétée encore deux fois, de manière à amener les 2.000 grammes d'amidon en solution dans 12 à 13 litres d'eau. Cette solution a ensuite été soumise à l'hydrolyse au moyen de malt finement divisé dans la proportion de 2 °/₀ par rapport au poids de l'amidon.

Fractionnement de la maltodextrine

I

2 000 grammes d'amidon

$[\alpha]_D$ = 166°,0 } Alcool à 85 °/₀
R = 57,0

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	Résidu
$[\alpha]_D$	»	»	155,1	162,9	166,4	170,4	176,0	169,3	177,3	175,7	179,5	179,3	»	»	»	»	183,3	»
R.	»	»	»	»	»	56,4	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	33,7	»

A (fractions 4 à 7) ; B (fractions 9 à 17)

A : Alcool à 90 °/₀ — B : Alcool à 90°

	A₁	A₂	A₃	A₄	A₅	Résidu	Résidu	B₆	B₅	B₄	B₃	B₂	B₁
$[\alpha]_D$	147,2	155,9	165,4	175,3	176,1	»	»	177,0	177,7	178,0	172,7	166,7	157,9
				+	+			+	+	+			

Résidus : Alcool à 88 °/₀

Les fractions marquées d'une croix ont été réunies

	AB₁	AB₂	AB₃	AB₄	AB₅
$[\alpha]_D$	174,5	177,8	»	»	»
		+	+	+	+

Alcool à 86 °/₀

	1	2	3	4	5	6	7	Résidu
$[\alpha]_D$	164,4	172,7	180,6	183,8	187,2	189,3	188,7	»
R.	»	57,1	47,9	43,1	39,2	35,9	34,0	»

Fractions 3 à 7 : Alcool à 90 °/₀

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Résidu
$[\alpha]_D$	172,8	177,4	182,0	184,2	188,5	188,0	187,4	185,7	187,8	184,6	190	192,2	190	»
R.	54,6	52,6	46,8	42,3	41,5	39,8	37,8	36,8	35,0	34,2	33,4	31,3	28,8	32,7

Fractions 4 à 7 : $[\alpha]_D$ = 184,5 ; R = 41,2

II

2 000 grammes d'amidon

$[\alpha]_D$ = 183,1
R = 29,8

Les dextrines supérieures ont été précipitées. La maltose a été éliminée par fermentation. Le résidu a été fractionné au moyen d'alcool à 86 °/₀.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Résidu
$[\alpha]_D$	»	»	173,2	179,5	184,4	188,6	»	»	»	»	»	»
R.	»	»	»	45,3	40,9	35,1	»	»	»	»	»	»
			+	+	+	+						

Fractions 7 à Résidu : Cristallisées

Il convient d'employer un malt séché au four plutôt qu'un malt séché à l'air, ce qui permet de limiter l'action diastasique. Nous préférons une diastase dont le pouvoir diastasique est de 38 suivant l'échelle de Lintner. La température de la transformation ne doit pas dépasser 65°, et la marche de la réaction doit être suivie au moyen du polariscope, de manière à pouvoir être arrêtée lorsque le pouvoir rotatoire spécifique est tombé à environ $[\alpha]_D$ = 168 à 175°.

Dans quelques cas, la solution filtrée, contenant environ 15 °/₀ de produits de transformation, a été soumise à la fermentation pendant quelques jours avec une petite quantité de levure lavée, pour éliminer la majeure partie de la diastase ; mais, en thèse générale, nous préférons séparer la maltose par précipitation fractionnée.

La solution évaporée à consistance sirupeuse est alors jetée dans 5 litres environ d'alcool à 90 °/₀ en volume, ce qui réduit sa concentration à environ 87 °/₀, et le mélange est mis à digérer pendant quelques heures à la température d'ébullition de l'alcool, en agitant fréquemment. Après refroidissemont, la solution alcoolique claire est décantée, et l'alcool est récupéré par distillation. Le résidu provenant de la première digestion est traité d'une manière analogue par des quantités successives de 3 litres d'alcool à 3 °/₀, et chaque digestion dure pendant un jour. De cette manière, les produits de transformation de l'amidon sont séparés en 15 à 20 fractions, dont les premiers termes renferment la majeure partie de la maltose et ont un pouvoir rotatoire plus faible que les dernières fractions. Ce sont les fractions intermédiaires et finales qui contiennent la plus grande partie de la maltodextrine, tandis que la majeure partie de la « dextrine stable », reste dans le résidu insoluble dans l'alcool à 85 °/₀.

Les trois ou quatre premières fractions sont rejetées entièrement, et les autres, choisies suivant leur pouvoir rotatoire spécifique, sont réunies en deux fractions : A, renfermant les fractions principales avec $[\alpha]_D$ = 164 à 173° et B, contenant toutes les autres fractions principales dont les pouvoirs rotatoires sont situés entre 174 et 182°.

La fraction B, dont le poids peut s'élever à 350 ou 400 grammes, est formée, pour la majeure partie, par un mélange de différentes maltodextrines et de petites quantités de maltose dont la présence peut être décelée par la phénylhydrazine. Traitée par une petite quantité d'extrait de malt à 50° pendant une heure, elle fournit 94 °/₀ environ de maltose, ce qui montre que cette fraction ne renferme que peu de dextrine stable.

Les deux fractions A et B sont ensuite soumises à un fractionnement par l'alcool à 90 °/₀, le traitement étant identique dans les deux cas.

Dans les fractions obtenues, on opère de nouveau par sélection en se guidant sur les pouvoirs rotatoires et réducteurs des fractions et réunissant celles dont les propriétés se rapprochent le plus des propriétés de la maltodextrine. On continue ce traitement jusqu'à ce qu'on arrive à un produit qui ne peut plus être différencié par l'alcool.

Une opération de cette sorte exige nécessairement un espace de temps très long, et l'élimination constante des produits moins purs a pour résultat de rendre très faible le rendement final en maltodextrine.

Nous donnons à la page précédénte, sous forme de diagramme, un exemple d'un des nombreux fractionnements que nous avons opérés au cours de notre travail. Dansce cas particulier, qui n'est nullement exceptionnel, la séparation de la maltodextrine a exigé près de trois mois et nécessité près de 60 fractionnements.

II. — Propriétés de la maltodextrine

La maltodextrine ainsi obtenue paraît être un produit homogène. C'est un sirop non cristallisable et qui ne peut être complètement desséché que dans le vide sur l'anhydride phosphorique. A cet état, la maltodextrine présente une substance vitreuse et incolore, quelque peu hygroscopique et soluble sans limite dans l'eau chaude. Elle se dissout dans l'alcool à 85 °/₀ dans la proportion de 1 gramme pour 100 centimètres cubes, et est moins soluble dans l'alcool à 90 °/₀.

Elle possède les propriétés optiques et réductrices suivantes :

$$[\alpha]_D = 181 \text{ à } 183^\circ$$
$$R = 42 \text{ à } 43$$

Le pouvoir rotatoire spécifique est conforme aux observations que nous avons publiées en 1885, mais le pouvoir réducteur est considérablement supérieur à celui assigné à la maltodextrine antérieurement. Nous ne nous expliquons pas pour le moment cette divergence, et nous nous bornons à la relater simplement.

Malgré son pouvoir réducteur considérable, la maltodextrine ne contient certainement pas de maltose libre, étant donné qu'elle est absolument infermentescible et ne fournit pas trace d'osazone cristallisable avec la phénylhydrazine.

Lorsque 5 ou 10 centimètres cubes d'une solution aqueuse de maltodextrine sont digérés pendant une heure à 50° avec quelques centimètres cubes d'un extrait de malt préparé avec du malt séché à l'air, l'hydrolyse se fait très rapidement, et les produits de la réaction s'approchent, dans leurs propriétés, de celles de la maltose pure (il faut, bien entendu, tenir compte de l'extrait de malt ajouté).

Il nous suffira de donner ici les résultats d'une seule expérience, qui est typique.

Une maltodextrine ayant $[\alpha]_D$ = 181°,1 et R = 42,8 a donné à l'hydrolyse, dans les conditions indiquées plus haut, une solution ayant $[\alpha]_D$ = 141°,0 et R = 94,0, les propriétés d'une solution de maltose pure de même concentration étant $[\alpha]_D$ = 138°,0 et R = 100,0. La phénylhydrazine a fourni une quantité considérable d'une osazone cristallisée qui, séparée de la trace de glucosazone due aux sucres contenus dans l'extrait de malt, était formée de maltosazone pure. La forme des cristaux était celle de

l'osazone bien cristallisée fournie par la maltose pure, et les cristaux étaient exempts de modifications attribuées à l'isomaltosazone et dues, en réalité, à la présence d'impuretés dextrineuses. Ces faits nous confirment dans notre opinion première, à savoir : que la maltodextrine se résout complètement en maltose sous l'influence de la diastase, et que l'écart entre les propriétés optiques et réductrices de la maltodextrine hydrolysée et celles de la maltose pure est sans doute dû aux petites erreurs d'expérience inhérentes au procédé d'hydrolyse.

Lorsque la maltodextrine est hydrolysée par un *acide*, elle se convertit entièrement en d-glucose, dont les propriétés ont été identifiées en faisant cristalliser le sucre et en déterminant ses propriétés optiques et réductrices.

Le fait que la glucose constitue l'unique produit de l'hydrolyse de la maltodextrine par les acides a été démontré par les expériences suivantes :

Lorsqu'on hydrolyse la maltodextrine par l'acide oxalique et qu'on élimine l'acide en excès au moyen de carbonate de chaux, les propriétés optiques et réductrices de la solution obtenue ne peuvent s'expliquer qu'en admettant qu'elle renferme de la glucose pure.

De plus, lorsqu'on soumet cette solution à la *fermentation fractionnée*, on trouve que les propriétés optiques et réductrices de la substance disparue et de la substance qui reste en solution à n'importe quelle phase de la fermentation correspondent exactement à celles de la glucose pure.

Nous avons étudié, en outre, le rapport quantitatif entre la maltodextrine hydrolysée et la glucose formée, dans des conditions qui seront décrites dans l'appendice à ce mémoire.

La dextrose a été dosée, dans ces cas, par deux méthodes indépendantes : 1° par l'augmentation de la densité pendant l'hydrolyse, et 2° par le pouvoir réducteur du produit.

De cette manière, nous avons trouvé que 100 parties de maltodextrine fournissent, après complète hydrolyse, les quantités suivantes de dextrose :

1° Par l'augmentation de la densité	108,7 parties de dextrose
2° Par le pouvoir réducteur	106,0 » »
Théorie. . . . { $C^{12}H^{22}O^{11}$ / $(C^{12}H^{20}O^{10})^2$	109 » »

III. — Oxydation de la maltodextrine

Le pouvoir réducteur bien marqué de la maltodextrine peut être considéré comme indiquant la présence d'un groupe carbonyle dans la molécule de cet hydrate de carbone. Il paraissait donc probable que, par l'oxydation ménagée, la maltodextrine fournirait un ou des oxacides dont l'étude pourrait jeter quelque jour sur la constitution de la substance-mère.

La méthode qui promettait les meilleurs résultats consistait à oxyder la maltodextrine par l'oxyde mercurique jaune, en présence de baryte. Tout en permettant d'isoler facilement les produits d'oxydation, cette méthode rend possible de déterminer la quantité d'oxygène employée dans l'oxydation.

Une quantité déterminée de maltodextrine a été dissoute dans l'eau, et la solution placée au bain-marie bouillant a été traitée par de l'oxyde mercurique fraîchement précipité et en excès considérable, et par de la baryte caustique cristallisée ajoutée par portions successives exactement pesées, de manière à maintenir un milieu faiblement alcalin. Une portion de la solution a été prélevée de temps à autre, filtrée et essayée par la liqueur de Fehling. L'opération a été arrêtée lorsque la solution ne réduisait plus cette liqueur. Nous avons toujours trouvé que, le pouvoir réducteur disparu, l'addition d'une nouvelle portion de baryte à la solution neutre et chaude déterminait une alcalinité persistante, et que l'oxyde mercurique n'était plus réduit. Le poids de la baryte ajoutée fournit la mesure de la quantité d'oxygène employée dans l'oxydation, un demi-atome de baryum correspondant à un atome d'oxygène ou, ce qui revient au même, à la production d'un groupe carbonyle dans le mélange d'acides formé.

En oxydant la *maltose* dans les conditions qui viennent d'être indiquées, nous avons remarqué que la fin de la réaction correspondait presque exactement à la fixation de *trois* atomes d'oxygène.

En se reportant à un mémoire antérieur ([2]), dans lequel nous avons donné des déterminations exactes du pouvoir réducteur de la maltose, on verra que le cuivre réduit correspond aussi très exactement à trois atomes d'oxygène par molécule de maltose. Il est donc probable que la marche de l'oxydation de la maltose est la même, que l'agent oxydant employé soit la liqueur de Fehling ou l'oxyde mercurique avec la baryte.

Le cas se présente autrement lorsqu'on a affaire à la *maltodextrine*. Si nous déterminons la quantité apparente de maltose dans la maltodextrine au moyen de la liqueur de Fehling, c'est-à-dire si nous supposons que le groupe maltose dans la maltodextrine ait le même pouvoir réducteur que la maltose libre, nous trouvons que la quantité d'oxygène fixée par la maltodextrine lors de l'oxydation par l'oxyde mercurique et la baryte est toujours supérieure à la quantité théorique, dans la proportion de 3 à 3,72. Cette différence est due, soit à ce que l'oxydation de la maltodextrine suit une marche différente dans les deux cas, soit à ce que le groupe maltose dans la maltodextrine est oxydé par la liqueur de Fehling autrement que la maltose libre.

A titre d'exemple, nous allons décrire une expérience d'oxydation de la maltodextrine par l'oxyde mercurique et la baryte.

84,28 gr. de maltodextrine ayant un pouvoir rotatoire spécifique de $[\alpha]_D = 181°,1$ et un pouvoir réducteur de $R = 42,8$, ont été dissous dans 1000 centimètres cubes d'eau, et la solution, chauffée au bain-marie dans une capsule plate, a été traitée par de l'oxyde mercurique et de la baryte, comme il a été indiqué plus haut. Le point où la réduction a cessé était très marqué, et correspondait à la fixation de 3,72 atomes d'oxygène [62 grammes $Ba(OH)^2 + 8H^2O$] par chaque molécule de maltose apparente dans la maltodextrine.

La décomposition des sels de baryte et la complète élimination du baryum présente certaines difficultés spéciales. La précipitation par l'acide sulfurique ne donne pas de résultats satisfaisants, grâce à la légère solubilité du sulfate de baryte dans le liquide dextriné et surtout grâce à l'état de division extrême du précipité, ce qui rend impossible d'éliminer celui-ci par le filtre et, par contre-coup, de saisir le moment exact où la décomposition des sels barytiques est complète. Après nombre d'essais, nous avons trouvé que la méthode suivante donnait les meilleurs résultats.

La solution contenant les produits d'oxydation est filtrée, refroidie et traitée par un courant d'acide carbonique pour neutraliser la baryte en excès. Elle est ensuite évaporée à consistance sirupeuse et la majeure partie du baryum est précipitée par l'addition d'acide sulfurique étendu. La solution d'acides organiques contenant encore du sulfate de baryte en suspension, est placée dans un appareil centrifuge et le liquide parfaitement clair, qui renferme cependant une petite quantité de baryum, est de nouveau évaporé jusqu'à consistance de sirop épais. Celui-ci est alors additionné de 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique en excès considérable, la solution étant refroidie. Dans ces conditions, le baryum est complètement précipité. La solution ainsi obtenue est traitée par de l'alcool à 95 °/₀ contenant une certaine quantité d'acétate d'éthyle. Les acides dextrinés qui se précipitent sont dissous dans une petite quantité d'eau et précipités de nouveau par l'alcool et l'acétate d'éthyle. On répète ce traitement jusqu'à élimination de toute trace d'acides minéraux. La solution aqueuse peut alors être débarrassée des dernières traces de sulfate de baryte au moyen de l'appareil centrifuge.

On procède ensuite au fractionnement des acides, mais comme ils sont beaucoup plus solubles que la maltodextrine dont ils dérivent, le fractionnement par l'alcool à 95 °/₀ ne suffit pas. On peut cependant tirer parti de l'insolubilité de ces acides dans l'acétate d'éthyle et de leur solubilité différentielle dans des mélanges d'alcool et d'acétate d'éthyle. La méthode dont nous nous sommes servi ordinairement consistait à traiter les acides bruts par des portions successives d'alcool chaud, comme dans le procédé de digestion employé pour le fractionnement des produits de la transformation de l'amidon, et à précipiter les solutions alcooliques par l'acétate d'éthyle. En répétant cette opération 20 à 30 fois, nous avons pu séparer les acides dextrinés résultant de l'oxydation de la maltodextrine en deux portions, l'une plus soluble et ayant un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D$ = 176 à 179°, et l'autre ayant un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D$ = 189 à 192°. C'est la seconde portion, la plus importante, que nous avons soumise à une étude approfondie.

A l'état pur, elle présente une substance dextrinée et incristallisable, ayant un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D$ = 192°,3 et dépourvue de toute propriété réductrice. Nous l'appellerons provisoirement *acide maltodextrinique A*.

La substance a des propriétés acides marquées et forme un sel de calcium bien défini, quoique incristallisable, qui peut être préparé en faisant bouillir l'acide pur en solution aqueuse avec du carbonate de chaux et précipitant le sel par l'alcool. Le sel calcique renferme 2,4 °/₀ Ca.

Le grand intérêt qui s'attache à cet acide réside en ce qu'il est hydrolysable par la diastase et les acides. Dans le premier cas, il fournit une quantité déterminée de *maltose* et un acide à poids moléculaire inférieur ; dans le second cas, il donne une quantité définie de *dextrose* et un acide encore moins complexe.

IV. — Hydrolyse de l'acide maltodextrinique A

Dans les conditions ordinaires d'hydrolyse par la diastase, cet acide fournit de la maltose et un acide que nous appellerons provisoirement acide *maltodextrinique B*.

La réaction a été étudiée au point de vue quantitatif de la manière suivante : Une solution d'acide A, contenant environ 5 grammes dans 100 centimètres cubes d'eau, a été mise à digérer pendant une heure à 50° avec 5 centimètres cubes d'un extrait aqueux à 5 °/₀ de malt séché à l'air (l'extrait a été préparé à froid). Le pouvoir rotatoire spécifique est rapidement tombé de $[\alpha]_D$ = 192°,3 à $[\alpha]_D$ = 162° et s'est arrêté à cette valeur. En même temps le pouvoir réducteur est monté de R = 0 à R = 40 (maltose = 100). La solution a fourni une maltosazone pure par traitement à la phénylhydrazine. L'identité de la substance réductrice a encore été établie en faisant fermenter la solution par une petite quantité de levure pressée et lavée. La fermentation terminée, le pouvoir rotatoire et le pouvoir réducteur de la solution ont été redéterminés. D'après les différences entre les valeurs ainsi obtenues et les valeurs initiales, la quantité de sucre fermenté a été calculée en supposant que c'était de la maltose. Voici les nombres obtenus :

	Grammes de maltose par 100 centimètres cubes
Calculé d'après l'activité optique de la solution	2,290
» » le pouvoir réducteur	2,116

La concordance de ces déterminations séparées montre, à l'évidence, que la substance qui prend naissance dans l'hydrolyse diastasique de l'acide maltodextrinique A est de la maltose. L'acide A a donc fourni 40 °/₀ de maltose et 60 °/₀ d'une autre substance.

V. — Acide maltodextrinique B

Cet acide peut être isolé comme suit :

Le mélange de produits résultant de l'hydrolyse diastasique de l'amidon est mis à fermenter avec une petite quantité de levure lavée, et le résidu, qui présente une réaction franchement acide et constitue 60 °/₀ de la quantité d'acide A, est bouilli avec une petite quantité de carbonate de chaux. Après avoir été filtrée, la solution est évaporée, traitée par l'alcool pour éliminer une trace de matière protéique

provenant de la levure, et le sel calcique est précipité par une grande quantité d'alcool. A ce moment, le sel calcique renferme 3,1 % de calcium, mais comme il n'était pas encore pur, il a été soumis à un nouveau traitement. L'acide a été mis en liberté en précipitant la solution par la quantité *exacte* d'acide oxalique. La solution filtrée a été additionnée d'acétate tribasique de plomb et, après séparation du précipité peu considérable qui s'était formé, elle a été traitée par l'hydrogène sulfuré. La portion filtrée, qui contient l'acide libre, est précipitée par l'alcool, et l'acide maltodextrinique B ainsi obtenu est évaporé à plusieurs reprises avec de l'alcool jusqu'à complète élimination de l'acide acétique. Il est alors de nouveau converti en sel calcique par ébullition avec du carbonate de chaux, et le sel est précipité par l'alcool. A l'état sec, le sel présente une poudre blanche et amorphe qui contient 3,8 % de calcium.

VI. — Hydrolyse acide des acides maltodextriniques A et B

Les deux acides fournissent des quantités déterminées de dextrose à l'hydrolyse par les acides, avec formation d'un acide final qui est identique dans les deux cas.

Les réactions ont été étudiées au point de vue quantitatif en faisant agir l'acide oxalique sur des quantités déterminées de ces acides ou de leurs sels calciques dans des conditions précises, décrites à l'appendice. La quantité de glucose fournie par l'acide A a été de 85,8 % dans un cas et de 85,3 % dans un autre. Le *sel calcique* de l'acide B a donné dans les mêmes conditions 67,7 % de glucose. Le sucre séparé par cristallisation était de la d-glucose exempte de tout autre matière sucrée.

VII. — Acide final obtenu par l'hydrolyse acide des acides maltodextriniques A et B

Cet acide constitue, en même temps que la glucose, le produit final de l'hydrolyse acide des acides A et B. Nous l'avons obtenu par les deux voies, mais, bien entendu, il est plus court de le préparer directement par l'hydrolyse acide de l'acide A, sans emploi intermédiaire de diastase. Il peut être isolé des produits de l'hydrolyse de l'acide A par l'acide oxalique de deux manières différentes. L'une consiste à mettre en fermentation la solution neutralisée par le carbonate de chaux, en vue d'éliminer la glucose, à évaporer le résidu et à précipiter le sel calcique par l'alcool concentré. On peut encore isoler l'acide en question, sans avoir recours à la fermentation, en traitant par l'alcool concentré la solution neutralisée pour dissoudre la glucose. En somme, nous préférons ne pas recourir à la fermentation.

Le sel calcique ainsi obtenu est purifié en précipitant sa solution aqueuse par l'alcool à 95 % avec addition éventuelle d'une petite quantité d'éther.

Lorsqu'on emploie l'alcool seul, le sel se précipite incomplètement et reste suspendu, formant un liquide laiteux. On peut cependant faire « tourner » ce lait en l'agitant avec un peu d'éther. Mais lorsqu'on a en vue la pureté du produit, il faut limiter autant que possible l'addition d'éther.

Le sel calcique de l'acide final provenant de l'acide maltodextrinique A a donné à l'analyse 10,1 % Ca.

Exactement le même nombre a été obtenu à l'analyse du sel calcique de l'acide final préparé en partant de l'acide B. Dans le premier cas, nous avons employé le procédé de fermentation.

Par le fractionnement très soigné et prolongé du sel calcique, un produit a été obtenu en dernier lieu, qui renfermait 10,44 % Ca. Mais il a été impossible de dépasser cette limite.

La combustion de ce sel calcique avec le bichromate de potasse a donné les résultats suivants :

	C. . .	32,4 %	H. . .	5,1 %	
Théorie $(C^5H^9O^6)^2$ Ca. . .	C. . .	32,4 »	H. . .	4,9 »	Ca. . . 10,8 %

L'étude de cet acide a été facilitée par la découverte que le même acide final se trouve en quantité considérable parmi les produits d'oxydation de la maltose par l'oxyde mercurique et la baryte.

L'oxydation de la maltose a été effectuée exactement de la même manière que celle de la maltodextrine. Les sels calciques des acides obtenus ont été hydrolysés par l'acide oxalique [1] et l'acide final a été purifié à l'état de sel calcique comme il a été décrit plus haut.

Deux préparations ont donné, après dessiccation à 100°, 10,4 et 10,5 % Ca.

La combustion de la seconde préparation avec le bichromate a donné les nombres suivants :

		I	II		I	II	
	C. . .	32,4 %	32,2 %	H. . .	5,0 %	5,0 %	
Théorie $(C^5H^9O^6)^2$ Ca. . .	C. . . .	32,4 %		H. . .	4,9 »		Ca. 10,8 %

L'identité des acides finaux obtenus par l'oxydation de la maltodextrine et de la maltose est donc en en dehors de toute contestation possible.

L'acide final lui-même présente à l'état libre un sirop incolore, qui ne manifeste aucune tendance à former une lactone cristallisable. Il est très soluble dans l'eau, mais presque insoluble dans l'alcool à 95 %. Son sel cinchonique n'est pas cristallisable, mais l'acide semble former un hydrazide cristallisable, le seul dérivé cristallisable que nous ayons pu obtenir jusqu'à présent. Le sel calcique est très soluble dans l'eau, mais la solution aqueuse est incristallisable. Il n'exerce qu'une très faible action sur la lumière polarisée, et sa rotation n'a pas encore été déterminée exactement.

Le grand obstacle qui s'opposait à l'étude approfondie de cet acide résidait dans la difficulté que l'on éprouvait à le préparer en quantité suffisante. Mais, du moment que son identité avec l'acide fourni dans les mêmes conditions d'oxydation par la maltose est hors de doute, nous serons à même de l'étudier à fond.

---

(1) Pendant l'hydrolyse, des quantités considérables de glycose ont été mises en liberté. L'oxydation de la maltose dans les conditions indiquées plus haut aboutit donc évidemment à la production d'acides biosiques qui se résolvent à l'hydrolyse en groupes en C^6 et en C^5.

Etant donné son mode de formation, son origine et la formule empirique de son sel calcique, il semble être un acide carboxylique normal dérivé d'une pentose. Il a certaines propriétés en commun avec l'acide xylonique résultant de l'oxydation de la xylose, mais à l'heure actuelle nos connaissances sur l'acide en question sont trop incomplètes pour que nous puissions nous prononcer positivement sur ce point. Il nous semble toutefois que l'obtention d'un dérivé en C^5 en partant d'un hydrate de carbone en C^6 présente un grand intérêt et que dans l'oxydation limitée et l'hydrolyse consécutive des polysaccharides en C^6 nous avons une explication plausible de la formation de dérivés des pentoses dans les plantes vivantes.

A ce propos, rappelons le travail de O'Sullivan sur l'acide arabinique, travail dans lequel ce savant a montré que sous l'influence hydrolysante de l'acide sulfurique étendu, l'acide arabinique fournit une série d'acides à poids moléculaires décroissants, avec production simultanée d'arabinose et, dans quelques cas, de galactose.

VIII. — Constitution des acides maltodextriniques et de la maltodextrine

Le mode de formation de l'acide A et la manière dont cet acide se comporte à l'hydrolyse successive par la diastase et l'acide oxalique montre qu'il est un acide carboxylique dérivé d'un polysaccharide. Etant donné que le polysaccharide initial, la maltodextrine, est une substance réductrice *entièrement* hydrolysable en maltose par l'action de la diastase, il doit être considéré comme formé par un certain nombre de groupes en C^{12} ou de résidus de maltose, avec élimination d'eau, mais contenant encore, comme la maltose elle-même, un groupe COH. Si l'oxydation du polysaccharide consistait seulement en la transformation du groupe final COH en CO.OH, on pourrait s'attendre à obtenir un acide avec le dernier groupement en C^{12} constitué suivant le type de l'acide maltobionique (1). Un tel acide, traité par l'acide oxalique, devrait se transformer, comme l'acide maltobionique, en glucose et acide gluconique, tandis que, sous l'action de la diastase, il devrait fournir de la maltose libre et de l'acide maltobionique.

Bien qu'il soit très probable que, sous l'action oxydante du brome, la maltodextrine puisse fournir un acide complexe de cette constitution, il est évident que lorsqu'on emploie l'oxyde mercurique et la baryte, l'oxydation va beaucoup plus loin et aboutit au dédoublement du groupement final en C^{12}, d'une part en un résidu acide en C^5 qui reste attaché à la portion hydrolysable du polysaccharide, d'autre part en acides à poids moléculaires peu élevés qui peuvent être séparés lors de la purification de l'acide complexe.

Scheibler et Mittelmeyer (2) ont montré que la formation de polysaccharides réducteurs, c'est-à-dire de saccharides complexes avec structure aldosique ou cétonique du groupe terminal, peut être expliquée par l'union — avec élimination d'eau — du groupe carbonyle d'un saccharide et d'un groupe alcoolique de l'autre.

Si nous acceptons la formule de constitution attribuée par Fischer à la maltose

$$\underbrace{CH^2(OH).\ CH(OH).\ CH.\ [CH.\ OH]^2.\ CH.}_{O}\ O.\ CH^2.\ [CH.\ OH]^4.\ COH$$

un polysaccharide répondant à la formule empirique $\left\{ \begin{matrix} (C^{12}H^{20}O^{10})^2 \\ C^{12}H^{22}O^{11} \end{matrix} \right.$ (maltodextrine), résulterait de l'union de trois molécules de maltose, avec élimination de deux molécules d'eau. La formule de constitution de la maltodextrine peut donc être représentée comme suit :

```
      CH². OH            ┌──────────CH²             ┌──────────CH²
      CH. OH             │          CH. OH          │          CH. OH
     /CH                 │         /CH              │         /CH
   O< [CH. OH]²          │       O< CH [OH]²        │       O< [CH. OH]²
     \CH                 │         \CH              │         \CH
      |                  │          |               │          |
      O                  O          O               O          O
      |                  │          |               │          |
      CH²                │          CH²             │          CH²
      CH. OH             │          CH. OH          │          [CH. OH]⁴
     /CH                 │         /CH              │          COH
   O< [CH. OH]²          │       O< [CH. OH]²       │
     \CH─────────────────┘         \CH──────────────┘
```

---

(1) E. Fischer et Meyer (*Berichte*, 1889. p. 1942) ont préparé l'acide maltobionique en oxydant la maltose par le brome. Du fait que cet acide se décompose sous l'influence des acides minéraux étendus en d-glucose et acide d-gluconique, Fischer et Meyer ont tiré la conclusion que l'acide maltobionique dérive de la maltose par oxydation du groupe final COH.

(2) *Berichte*, 1890, p. 3060 ; 1893, p. 2930.

Sous une forme abrégée, cette formule peut s'écrire comme suit :

$$\begin{array}{l} \quad\diagup C^{12}H^{21}O^{11} \\ O \\ \quad\diagdown \\ \quad\diagup C^{12}H^{20}O^{9} \\ O \\ \quad\diagdown C^{12}H^{21}O^{10} \lessdot \end{array}$$

Le signe $\lessdot$ est employé pour marquer le groupe final COH, comme l'ont proposé Scheibler et Mittelmeyer. Dans ce schéma les groupes C^{12} sont représentés comme étant soudés les uns aux autres par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène. C'est par ces points de soudure que s'introduisent les éléments de 2 molécules d'eau lors de l'hydrolyse de la maltodextrine, avec formation de 3 molécules de maltose.

Lorsque c'est un acide qui est l'agent d'hydrolyse, la molécule complexe se comporte comme si elle était formée par des groupes en C^6 également soudés par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène, et c'est aussi, comme dans le cas précédent, par ces points que les éléments de l'eau trouvent leur chemin dans les groupes en C^6 pour former de la glucose. La maltodextrine doit donc fixer 5 molécules d'eau pour se convertir entièrement en glucose, 100 parties de maltodextrine devant fournir 109 parties de glucose. On a vu plus haut jusqu'à quel point l'expérience vient confirmer cette conclusion.

On pourrait objecter qu'en admettant la formule de constitution donnée plus haut, on ne voit pas de raison pourquoi la diastase, comme les acides, n'hydrolyserait pas directement la maltodextrine en glucose, puisque, au point de vue de la constitution, il n'y a pas de différence apparente entre l'enchaînement des groupes en C^6 et celui des groupes en C^{12}.

Il peut cependant exister entre les groupes en C^{12} adjacents une différence de rapports dans l'espace qui peut suffir pour déterminer l'action spécifique de la diastase, action qui fait défaut dans le cas de groupes en C^6 qui ont une configuration identique.

Une autre explication possible peut résider dans la grandeur relative des masses des groupes en C^6 et en C^{12}. Nous avons probablement un exemple de cette sorte dans l'effet sélectif de l'enzyme glucase sur l'α-méthyle-d-glucoside d'une part et l'α-méthylxyloside d'autre part (1).

De ces deux glucosides, l'un dérivant d'un sucre en C^6, l'autre d'un sucre en C^5 et construits exactement d'après le même plan, le dérivé de la d-glucose est facilement attaqué par la glucase, tandis que celui de la xylose résiste à l'action de cet enzyme. La même différence existe entre l'action de l'émulsine sur le β-méthyle-d-glucoside et sur le β-méthylxyloside.

Il est possible que les recherches que nous avons instituées sur l'influence des deux enzymes — glucase et diastase — sur la maltodextrine nous montrent laquelle de ces deux explications est la plus probable.

Si l'oxydation de la maltodextrine aboutissait simplement à la transformation du groupe COH en COOH, un acide prendrait naissance, dont la constitution, dans sa forme abrégée, serait représentée par la formule suivante :

$$\begin{array}{l} \quad\diagup C^{12}H^{21}O^{10} \\ O \\ \quad\diagdown C^{12}H^{20}O^{9} \\ \quad\diagup \\ O \\ \quad\diagdown C^{12}H^{20}O^{11} \end{array}$$

Ce serait alors l'acide mentionné plus haut, et qui, presque certainement, se dédoublerait en maltose et acide maltobionique sous l'action de la diastase, et en d-glucose et acide d-gluconique sous l'action de l'acide oxalique.

La constitution de l'acide maltodextrinique A ne saurait être représentée par cette formule, attendu que, soumis à l'hydrolyse complète, cet acide fournit un acide en C^5, et non de l'acide gluconique. La seule explication possible, c'est que, dans le cours de l'oxydation par l'oxyde mercurique et la baryte, le groupe terminal en C^{12} est attaqué de telle manière que, par des oxydations successives ou simultanées, un groupe $C^7H^{12}O^5$ est éliminé en laissant comme résidu $C^5H^{10}O^6$, un acide qui est encore combiné avec le résidu du polysaccharide. La seule constitution possible de l'acide maltodextrinique, et la seule qui, comme nous allons le voir, soit en accord avec tous les faits connus, est la suivante :

$$\begin{array}{l} \quad\diagup C^{12}H^{21}O^{11} \\ O \\ \quad\diagdown C^{12}H^{20}O^{9} \\ \quad\diagup \\ O \\ \quad\diagdown C^{5}H^{9}O^{5} \end{array}$$

Le groupe réducteur en C^{12} indiqué dans la formule développée de la maltodextrine s'est transformé en :

$$-\,O.\,CH^2.\,(CH.\,OH)^3.\,CO.\,OH.$$

qui est le résidu d'un acide carboxylique normal dérivé d'une *pentose*.

Lorsque l'acide maltodextrinique est soumis à l'hydrolyse par la diastase (I) et par l'acide oxalique (II), les réactions suivent la marche suivante :

$$\text{(I)}\qquad \begin{array}{l} \quad\diagup C^{12}H^{21}O^{10} \\ O \\ \quad\diagdown C^{12}H^{20}O^{9} \\ \quad\diagup \\ O \\ \quad\diagdown C^{5}H^{9}O^{5} \end{array} + H^2O = O\begin{array}{l} \diagup C^{12}H^{21}O^{10} \\ \diagdown C^{5}H^{9}O^{5} \end{array} + C^{12}H^{22}O^{11}$$

Acide maltodextrinique A — Acide maltodextrinique B — Maltose

$$\text{(II)}\qquad \begin{array}{l} \quad\diagup C^{12}H^{21}O^{10} \\ O \\ \quad\diagdown C^{12}H^{20}O^{9} \\ \quad\diagup \\ O \\ \quad\diagdown C^{5}H^{9}O^{5} \end{array} + 4\,H^2O = 4\,C^6H^{12}O^6 + C^5H^{10}O^6$$

Acide maltodextrinique A — Glucose — Acide dérivé d'une pentose

(1) E. Fischer. — *Zeitsch. f. physiol. Ch.*, 1898, p. 68 ; *Moniteur scientifique*, juin 1899, p. 385.

D'une manière analogue, l'acide B se dédouble en glucose et en l'acide en C^6 sous l'action de l'acide oxalique, avec fixation de 2 molécules d'eau.

L'examen des faits que nous avons relatés dans la partie expérimentale de ce mémoire montrera qu'ils s'accordent complètement avec les déductions que nous venons de formuler en ce qui concerne la composition, la constitution et les réactions des acides dérivés. Pour plus de clarté, nous résumons brièvement ces faits.

Acide A. — Le calcium trouvé dans le sel purifié constituait 2,4 %, nombre qui s'accorde exactement avec la teneur en calcium d'un sel ayant la composition $(C^{29}H^{49}O^{26})^2$ Ca et qui est le sel calcique de l'acide maltodextrinique A.

A l'hydrolyse par la *diastase*, l'acide A a fourni, dans deux expériences, 40 % de maltose. La réaction I exige 42 %.

A l'hydrolyse complète par l'*acide oxalique*, l'acide A a fourni 85,8 % de glucose dans une expérience et 85,3 % dans une autre. La réaction II exige 88,4 %.

Acide B. — La proportion de calcium trouvée dans deux préparations différentes a été de 3,8 %. Un sel dont la composition répond à la formule empirique $(C^{17}H^{29}O^{16})^2Ca$, formule du sel calcique de l'acide B, devrait contenir 3,9 % Ca.

Le sel calcique de l'acide B, soumis à l'hydrolyse complète par l'acide oxalique, a fourni 67,7 % de glucose. Le rendement théorique est de 70,7 %.

Quant à la formule empirique de l'acide final en C^5 obtenu par l'hydrolyse complète des acides maltodextriniques, il n'y a pas de doute possible ; mais une étude plus approfondie est nécessaire pour pouvoir affirmer avec certitude qu'il est un dérivé d'une pentose, comme son mode de formation tend à le montrer.

Les preuves de la constitution de la maltodextrine, telles qu'elles sont fournies par l'étude des produits d'oxydation de cet hydrate de carbone, nous semblent concluantes. Elles sont encore corroborées par le fait que la maltodextrine fournit de la maltose à l'hydrolyse par la diastase et de la glucose à l'hydrolyse par l'acide oxalique dans des proportions presque théoriques.

L'étude de ces faits à confirmé les idées que nous avons exprimées antérieurement sur la constitution de la maltodextrine, bien que nous devions admettre que quelques-unes de nos anciennes preuves, comme celles résultant du rapport entre l'activité optique et le pouvoir réducteur, et des déterminations de poids moléculaires, ne sauraient plus être considérées comme concluantes.

Nous pouvons toujours la considérer empiriquement comme une combinaison d'un groupe amylone avec deux groupes amyline et écrire sa formule :

$$\left\{ \begin{array}{l} (C^{12}H^{20}O^{10})^2 \\ C^{12}H^{22}O^{11} \end{array} \right. ,$$

mais nous pensons que la lumière que nos recherches ont jetée sur cette question nous autorise à adopter une autre méthode de notation qui est plus en accord avec nos idées sur la structure des hydrates de carbone plus simples. Dans sa forme abrégée, cette formule est celle-ci :

$$\begin{array}{l} \quad\; / \, C^{12}H^{21}O^{10} \\ O \\ \quad\; \backslash \, C^{12}H^{20}O^{9} \\ \quad\; / \\ O \\ \quad\; \backslash \, C^{12}H^{21}O^{10} < \end{array}$$

Maltodextrine

Appendice

Hydrolyse acide des dérivés de l'amidon. — La détermination exacte de la quantité de maltose ou de glucose qu'un dérivé de l'amidon peut fournir après complète hydrolyse par la diastase ou un acide a une grande importance pour l'étude de la nature et de la constitution de ce dérivé. Nous avons eu tellement souvent l'occasion de décrire minutieusement la méthode d'hydrolyse par la diastase et le procédé pour l'analyse des produits, que nous croyons inutile d'y revenir. Par contre, au cours de nos récentes recherches, nous avons été obligés d'opérer fréquemment l'hydrolyse *acide* avec dosage de la *glucose* formée et nous avons eu, en conséquence, à déterminer les meilleures conditions dans lesquelles cette sorte d'expérience pouvait être effectuée, de même que la grandeur de l'erreur d'expérience.

Le dosage de la glucose en l'absence de toute autre substance optiquement active et réductrice peut être opéré avec une grande précision.

Lorsqu'on a une substance, comme un dérivé de l'amidon, qui est complètement transformée en glycose par un acide, trois méthodes différentes se présentent pour doser la dextrose formée : 1° détermination de l'augmentation de la densité de la solution après hydrolyse, et addition d'eau jusqu'à concurrence du volume initial ; 2° détermination du changement des propriétés optiques de la solution ; 3° détermination de l'augmentation du pouvoir réducteur. Théoriquement les trois méthodes devraient donner des résultats identiques ; mais nous avons trouvé que, dans la pratique, certaines différences étaient observées, qu'il fallait déterminer et corriger.

L'une des difficultés que l'on éprouve dès le début du travail, c'est la production de quantités plus ou moins grandes de produits de *réversion*, production qui tend à diminuer le pouvoir réducteur et, dans une proportion moins prononcée, le pouvoir rotatoire de la solution. Si la quantité de ces produits de réversion n'excède pas 5 % environ, ils ne modifient que très peu la densité de la solution, puisque, en solution aqueuse, ils ont une densité très voisine de celle de la glucose.

Nous avons cherché, avant tout, un procédé d'hydrolyse de nature à assurer la complète conversion

des polysaccharides en dextrose, avec production minima de produits de réversion. Nous nous sommes attachés ensuite à déterminer autant que possible les corrections à apporter dans des conditions définies d'hydrolyse : concentration de l'acide, température et durée de la conversion. Après un certain nombre d'essais, nous nous sommes arrêtés à la méthode-type suivante :

La solution, contenant de 8 à 10 °/₀ de l'hydrate de carbone en expérience, est hydrolysée par 2,5 gr. d'*acide oxalique* cristallisé par 100 centimètres cubes. La solution est placée dans une fiole à pression plongée dans de l'eau bouillante, la durée de l'hydrolyse étant de quatorze heures à 100°.

En déterminant la densité des produits de l'hydrolyse, il faut, bien entendu, tenir compte de l'acide oxalique ajouté; mais généralement, il est mieux d'éliminer d'abord celui-ci au moyen de carbonate de chaux, d'évaporer un peu et d'ajouter de l'eau de manière à avoir le volume initial.

Lorsqu'on traite de cette manière une quantité définie de *dextrose* pure, et que l'on prend des précautions minutieuses dans la détermination du pouvoir réducteur, du poids et du volume de la solution, on trouve que la dextrose déterminée par la réduction cuprique, après quatorze heures de digestion avec l'acide oxalique, est de 5 °/₀ environ inférieure à la quantité réelle. Dans une expérience, où 9,309 gr. de dextrose ont été employés, 8,923 gr. en ont été retrouvés dans le liquide hydrolysé, ce qui représente une perte de 4,2 °/₀. Dans une autre expérience, sur 8,550 gr. de dextrose employée, on a retrouvé 8,187 gr., soit une perte de 4,3 °/₀.

Cette perte apparente est due à la formation de produits de réversion qui ont un pouvoir réducteur inférieur à celui de la dextrose. Etant donné que ces produits doivent manifester une activité optique plus considérable que celle de la glucose, nous devions nous attendre à trouver une légère augmentation de la rotation spécifique. C'est ce que l'expérience a confirmé. La rotation spécifique de la glucose a augmenté dans le premier cas de $[\alpha]_D = 52°,6$ à $[\alpha]_D = 53°,2$, et dans le second cas de $[\alpha]_D = 52°,7$ à $[\alpha]_D = 53°,0$.

D'autre part, la densité de la solution est restée apparemment la même avant et après le traitement par l'acide.

En tenant compte de ces faits, il est possible d'apporter certaines corrections aux résultats obtenus en hydrolysant des hydrates de carbone dans les conditions précises décrites plus haut. Les résultats des expériences ci-dessous ont été ainsi corrigés.

Hydrolyse de la maltose (anhydre).

Dextrose fournie par 100 parties de maltose.

1. Par la densité	104,8
2. Par la réduction cuprique	103,71
3. Rendement théorique	105,26

Hydrolyse de l'amidon soluble $nC^6H^{10}O^5$.

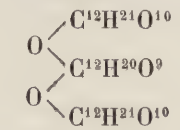
	I	II	III	IV
1. Par la densité	109,4	110,9	110,2	»
2. Par l'activité optique	111,0	109,2	»	110,8
3. Par la réduction cuprique	110,3	110,1	»	110,4

L'amidon soluble employé dans cette expérience a préalablement été séché à 80°, et des quantités exactement pesées ont été employées pour l'hydrolyse. La quantité d'eau contenue dans la préparation a été déterminée par dessiccation à la température de 102 à 105° dans le vide de l'exsiccateur sur de l'anhydride phosphorique. Les volumes des solutions ont été déduits des poids et des densités observés.

Dans les expériences I et II, les déterminations ont été faites sur les solutions hydrolysées contenant encore l'acide oxalique. L'expérience IV donne les résultats obtenus après élimination de l'acide oxalique de la solution examinée dans l'expérience II.

Le rendement théorique en dextrose de 100 parties de $nC^6H^{10}O^5$ est de 111,1.

Hydrolyse de la maltodextrine



Les résultats de cette expérience ont déjà été donnés dans le corps de ce mémoire. Nous les reproduirons ici à titre de comparaison.

Dextrose fournie par 100 parties de maltodextrine :

1° Par l'activité optique	108,7
2° Par la réduction cuprique	106,0
Le rendement théorique est de	109,0

Hydrolyse de l'acide maltobionique.

Les expériences d'hydrolyse de la maltose et de la maltodextrine montrent que la méthode donne des résultats bien exacts, si l'on y apporte certaines corrections qui sont constantes pour les conditions précises de l'expérience. Nous avons cru intéressant d'essayer aussi la méthode sur un dérivé acide d'un polysaccharide qui a quelque rapport avec les acides maltodextriniques décrits plus haut. Nous nous sommes servis à cet effet de l'acide maltobionique préparé en oxydant la maltose par le brome. Le sel plombique de cet acide a été purifié autant qne possible par l'alcool, décomposé par l'hydrogène

sulfuré, et l'acide libre a été transformé en sel calcique. Le maltobionate de chaux a de nouveau été purifié en précipitant sa solution aqueuse par l'alcool, jusqu'à composition constante.

Trouvé : 5,4 % Ca dans le sel purifié au lieu de 5,3 % Ca exigé par $(C^{12}H^{21}O^{12})^2$ Ca.

En hydrolysant par l'acide oxalique une quantité exactement pesée de ce sel préalablement desséché, nous avons obtenu, dans une expérience, un rendement de 41,5 % de glucose, et dans une seconde expérience, un rendement de 42,6 % de glucose.

Le rendement théorique est de 47,7 %.

La dextrine stable et ses relations avec la maltodextrine

Par **MM. Brown** et **Millar**.

(*Chem. Soc.*, 1899, p. 315).

I. — Introduction

Brown et Heron ont montré en 1879 (Trans., 1879, 596) qu'en hydrolysant de l'amidon soluble ou de l'empois d'amidon, par la diastase à 60°, la réaction marche très vite jusqu'à ce que le pouvoir réducteur indique que 80 % environ de l'amidon ont été changés en maltose, le pouvoir rotatoire moléculaire étant voisin de 150°. Avec une diastase active, ce point peut être atteint au bout de cinq minutes. Ensuite, la transformation en maltose marche très lentement. Le ralentissement de l'action n'est dû ni à un affaiblissement de la diastase, ni à une action inverse. On peut le prouver de diverses manières : d'abord on n'accélère plus la vitesse en ajoutant une nouvelle dose de diastase, et ensuite, si l'on ajoute une nouvelle dose d'empois, il est très rapidement annexé au même point que la première dose ; enfin, si on élimine le maltose par fermentation ou précipitation à l'alcool, la dextrine isolée montre la même résistance à une nouvelle action de la diastase.

Nous avons montré dans le mémoire cité que cette transformation jusqu'à l'état d'équilibre répondait sensiblement à l'équation

$$10\,(C^{12}H^{20}O^{10}) + 8\,H^2O = 8\,C^{12}H^{22}O^{11} + 2\,C^{12}H^{20}O^{10}$$

qui répond à 80,8 % de maltose formé. C'est ce qu'on appelle l'équation n° 8. Nous croyions d'abord qu'elle représentait seulement un des équilibres qui pouvaient se produire dans la saccharification, mais nous pensons maintenant que c'est le seul équilibre possible.

De la solution contenant les produits de saccharification jusqu'au point indiqué ($\alpha_D = 150$ — 80 % de maltose formé) on peut séparer du maltose cristallisé, ou faire fermenter ce sucre. Mais la saccharification complète diffère entièrement des incomplètes, car dans celles-ci il y a toujours une part importante de pouvoir réducteur à l'état de maltodextrine ; en outre, quand on opère sur les produits répondant à l'équation n° 8, *on peut préparer une maltosazone* beaucoup plus pure ; on peut donc penser que le pouvoir réducteur doit être attribué surtout à du maltose pur.

Une telle solution contient à côté du maltose une achroo-dextrine précipitable par l'alcool à 80-85 %. Elle représente environ 20 % de l'amidon mis en œuvre ; elle est attaquée difficilement par la diastase et diffère par conséquent, à ce point de vue, de la maltodextrine.

Il est très difficile de préparer une dextrine à l'état de pureté, parce que les traitements à l'alcool y concentrent toutes les impuretés venant de l'amidon ou de la diastase. Si l'on emploie la fermentation, on risque d'introduire encore d'autres impuretés. Ces impuretés, s'élevant à environ 2 à 3 %, peuvent être déterminées avec une suffisante exactitude par l'hydrolyse.

II. — Séparation et purification de la dextrine stable

On a commencé avec 2 à 3 kilogrammes de fécule, en empois, dans 16 à 20 litres d'eau, par une série de liquéfactions successives ; on opère la saccharification à 65-70°, la concentration de l'empois étant finalement 12 à 15 % en amidon. Ensuite on ramène à 15-20°, et on complète la saccharification par une infusion froide de malt, pendant deux jours à la température ordinaire. On voulait, en effet, obtenir une saccharification aussi avancée que possible en employant peu de malt pour diminuer la dose d'impuretés. On utilise 3 à 6 centimètres cubes d'infusion par 100 centimètres cubes de liquide contenant de 9 à 15 % d'amidon. L'infusion de malt introduit environ 3,5 cc. de matière sèche pour cent d'amidon, mais la plus grande partie de ces matières est soluble dans l'alcool à 75-90 %.

Une fois que le liquide présente les constantes répondant à l'équilibre de l'équation 8, on sèche, et on évapore à sirop épais, puis on procède à des fractionnements par l'alcool en utilisant parfois la fermentation. Comme exemple voici le détail d'une opération :

Le liquide provenant de 2 400 grammes de fécule est concentré et traité par 7 litres d'alcool à 90 % ; le degré alcoolique est réduit à 75-80 % en volume et on sépare ainsi 200 grammes de dextrine. Le liquide alcoolique est distillé et le résidu sirupeux versé dans 6 litres d'alcool à 95,5 % bouillant. On laisse quelque temps en contact, le précipité est encore digéré avec de l'alcool à 85 %, puis réuni à la première dextrine. Les liqueurs alcooliques laissent cristalliser le maltose.

Les dextrines, pesant environ 660 grammes et contenant 42 % de maltose, sont dissoutes dans 6 litres d'eau et la solution est fermentée avec 15 grammes de levure ; au bout de dix jours, on concentre et le pouvoir rotatoire du résidu est de $182{,}5 = \alpha_D$.

Pour éliminer la maltodextrine, la solution ramenée à une densité de 1,043, est traitée pendant deux heures à 50° par 40 centimètres cubes d'infusion de malt, puis bouillie, refroidie et remise à fermenter

avec 11 grammes de levure pendant cinq jours; on constate qu'il disparaît 14 grammes de matière sèche, constituée par du maltose.

On fait deux précipitations à l'alcool à 85 %, puis la dextrine précipitée est extraite neuf fois de suite par l'alcool bouillant, chaque traitement durant au moins une journée. Les six premières extractions sont faites avec l'alcool à 85 %, les trois dernières avec de l'alcool à 80 %; on détermine après chaque extraction les constantes du résidu et des matières dissoutes par l'alcool.

Numéros		Matières extraite par l'alcool		Dextrine résidu
		poids	α_D	α_D
Alcool à 85°	1	10,66	115,7	»
	2	8,14	127,3	185,3
	3	9,39	145,7	186,9
	4	9,63	166,3	186,8
	5	2,51	167,1	186,7
	6	7,07	163,2	188,2
Alcool à 80°	7	22,12	174,6	187,5
	8	22,34	166,9	»
	9	17,11	177,7	186,8

On voit que l'épuration par cette méthode a atteint la limite extrême, et qu'il faut changer de méthode. Le résidu est dissous dans 1 litre d'eau et on ajoute de l'alcool froid à 85,5 % jusqu'à commencement de précipitation. On rejette le précipité qui est formé de matières azotées. On continue alors l'addition d'alcool à 85,5 en agitant constamment jusqu'à précipiter environ 1/3 de la dextrine (fraction A). On la redissout dans l'eau et on la sépare par l'alcool à 85 en deux fractions A_1 et A_2.

A_1 $\alpha_D = 193,1$ $R = 5,6$

A_2 $\alpha_D = 193$ »

La solution mère de A est précipitée à froid par l'alcool; le précipité disparaît par la chaleur et se reforme par refroidissement — c'est la fraction B. — Après sa séparation, le liquide reçoit de l'alcool, d'abord à 85 %, qui donne la fraction C, puis à 95°, qui fournit D. La liqueur mère de D est ajoutée à celle de A_2 et précipitée par l'alcool qui donne E. Celle-ci est séparée par l'alcool à 95 % en E_1 et E_2.

Fractions	B	C	D	E	E_1	E_2
α_D	192,1	190,8	189	184,9	186,5	179,7

Les fractions A_1, A_2, B, C, D, sont réunies, on évapore à sirop que l'on traite par 2 litres d'alcool chaud à 86 %. Après six heures de digestion, on étudie la solution alcoolique et le résidu :

Soluble dans alcool . . . . $\alpha_D = 183,6$

Résidu insoluble. 192,7

On répète deux fois ce traitement et la dextrine réduite à 200 grammes donne $\alpha_D = 292°$.

On reprend alors le fractionnement : les 200 grammes de dextrine sont dissous dans 500 centimètres cubes d'eau, on ajoute 500 centimètres cubes d'alcool, puis 100 centimètres cubes d'alcool à 96° qui séparent F. Celle-ci, redissoute dans 200 centimètres cubes d'eau et additionnée de 250 centimètres cubes d'alcool à 96°, donne un précipité, qu'un traitement analogue résout en trois fractions :

	α_D	R
F_1	194,7	5,9
F_2	195,6	5,9
F_3	195,4	»

On varie les traitements à l'alcool jusqu'au moment où une nouvelle précipitation ne modifie plus les constantes de la dextrine; on a alors une matière

$$\alpha_D = 195 - 196 \qquad R = 5,5 \text{ à } 5,9$$

Cette substance contient de 0,3 à 0,5 % de cendres et environ 0,2 % d'albuminoïdes; les valeurs de α_D et de R sont donc un peu trop faibles.

La dextrine obtenue de cette façon est une matière blanche, gommeuse, indéfiniment soluble dans l'eau, complètement précipitée à froid par l'alcool à 80 %. Séchée à 100° dans le vide sur l'acide phosphorique, elle a un diviseur de 3,995 pour une solution dont la densité est de 1054,49.

III. — La dextrine stable est-elle réductrice ?

La dextrine stable a encore un pouvoir réducteur de 5,5 % environ, et il faut chercher si cela appartient à la dextrine même, ou si cela est dû à un mélange avec une petite quantité de maltodextrine. On ne pense pas qu'il s'agisse de maltose, puisqu'on ne peut obtenir aucune trace de maltosazone.

Si la dextrine stable n'est pas réductrice, on doit pouvoir déduire son pouvoir rotatoire de l'analyse du liquide saccharifié jusqu'au point d'équilibre; en employant la méthode indiquée (Trans., 1897, p. 72), on pourra, en effet, faire cette détermination, en opérant toutes les corrections dues à l'extrait de malt comme polarisation et comme cendres. Les mêmes corrections peuvent être appliquées après le fractionnement.

Deux expériences faites de cette manière nous conduisent à penser que la dextrine stable n'est pas réductrice. Il faut d'abord connaître exactement le poids total d'hydrates de carbone dissous dans 100 centimètres cubes du liquide après transformation. On peut le faire, en faisant la correction due à l'extrait de malt et employant le diviseur correspondant à la phase indiquée et à la concentration de la solution.

La courbe du diviseur pour une transformation aboutissant à $\alpha_D = 150$ et R = 80 a été déterminée soigneusement pour les concentrations entre 2,4 et 22,3 % de matière sèche, et se trouve à la page 80 du mémoire intitulé « *Experimental Methods* » (Trans., 1897, p. 72). Il faut faire cependant une correction pour les 0,2 % de cendres que contenait la fécule primitive. Cette correction n'affecte que le troisième chiffre décimal du diviseur; pour $\alpha = 1083,61$ la courbe donne un diviseur de 3,958, qui devient après correction 3,954.

Le taux de maltose apparent par 100 centimètres cubes est déterminé par le Fehling, correction faite des matières réductrices apportées par l'infusion de malt.

Le pouvoir rotatoire dû au maltose est calculé, d'après les constantes optiques du maltose, à la concentration voulue, et on retranche le nombre calculé du pouvoir rotatoire observé. La différence représente la rotation de la dextrine ; et la quantité de celle-ci est obtenue en retranchant la quantité de maltose de la matière sèche de 100 centimètres cubes.

On a calculé les volumes de liquide d'après le poids et la densité, et les pouvoirs réducteurs ont été faits sur des poids connus et non sur des volumes.

Nous avons ainsi tous les éléments pour calculer le pouvoir rotatoire de la dextrine stable. Dans la première expérience, le liquide transformé donnait $\alpha_D = 150,3$ R = 79,6 et dans la seconde $\alpha_D = 150,4$ R = 79. On en déduit pour le pouvoir rotatoire de la dextrine stable, en supposant qu'elle n'ait point de pouvoir réducteur propre :

(1) 201,8 et (2) 200, soit en moyenne 200,9

Or, la dextrine obtenue donne 195-196 avec une erreur possible en moins de 2 % et on peut admettre qu'elle est un mélange de 94,5 % de dextrine à $\alpha_D = 200,9$ avec 5,5 % de maltose ou son équivalent en maltodextrine. Nous ne pouvons faire qu'une hypothèse sans démonstration par cette voie.

Dans un mémoire de 1885 (*Produits de saccharification incristallisables*) par Brown et Morris, nous indiquions le moyen d'enlever aux dextrines leur pouvoir réducteur par le traitement au cyanure de potassium. Comme ce traitement élève le pouvoir rotatoire de la dextrine, et que l'action exercée par la diastase reste sensiblement la même, on avait admis qu'il y avait eu séparation entre la dextrine et la matière qui causait son pouvoir réducteur.

En 1890, Scheibler et Mittelmeyer (*Ber.*, 23, 3060) objectèrent que si la dextrine était réellement réductrice, son groupement aldéhydique devait être aussi oxydé par le cyanure de mercure, et que l'on devait obtenir non la dextrine elle-même, mais un acide en dérivant. L'objection paraît surtout fondée après notre travail précédent, qui a montré l'existence de produits d'oxydation acides de la maltodextrine, et ce sont des acides faibles, très voisins de la dextrine génératrice par leurs propriétés optiques.

Il nous semble donc, d'après cela, que si les 5,5 % de maltose existent comme pouvoir réducteur de la dextrine stable, *après tant de traitements à l'alcool, c'est qu'ils font partie intégrante de la molécule et* l'oxydation par l'oxyde de mercure et la baryte doit fournir un acide dextrinique; si au contraire, c'est une impureté, on doit trouver la dextrine inaltérée à côté d'un acide provenant de cette impureté.

IV. — Oxydation de la dextrine stable — formation d'acide dextrinique

Une solution de dextrine stable, $\alpha_D = 195$ R = 5,5 est oxydée par l'oxyde de mercure et la baryte dans les conditions indiquées pour la maltodextrine. Pour 70 grammes de dextrine, on emploie 4,27 gr. d'hydrate de baryte, afin de détruire tout pouvoir réducteur.

Après filtration et addition de SO^4H^2 jusqu'à réaction faiblement acide, on filtre et précipite par l'alcool. Le précipité a $\alpha_D = 192,5$. On fait alors sur ce produit trois précipitations avec l'alcool à 75, 84 et 85 %

	α_D	R
1.	193,2	0
2.	192	0
3.	192	0

Les solutions, tout à fait exemptes de SO^4H^2, étaient acides. On dissout dans l'alcool à 50 % et on fait des précipitations fractionnées avec une solution à 5 % d'hydrate de baryte contenant 50 % d'alcool méthylique. Chaque précipité barytique est traité à part par CO^2, puis par SO^4H^2 dilué, et la dextrine est retrouvée par l'alcool. Les produits obtenus ont des pouvoirs rotatoires entre 193,2 et 193,6 et pas de pouvoir réducteur ; ils ont une réaction nettement acide.

Ce produit, que nous appellerons acide dextrinique, donne après dessiccation dans le vide sur P^2O^5, un diviseur de 4,000 pour une solution dont la densité est 1,039. Il contient un peu de cendres, ce qui a empêché de déterminer son poids moléculaire d'après l'analyse des sels de baryum ou de calcium.

En hydrolysant cet acide par l'acide oxalique sous pression pendant vingt-quatre heures, on obtient 105,9 % de glucose, tandis que la dextrine primitive rendait 108,8 %.

V. — Nitration de l'acide dextrinique

Nous avons montré dans un travail précédent (*Chem. Soc.*, 1899, 310) qu'en nitrant la dextrine stable, le dérivé nitré traité par le sulfure d'ammonium rend la dextrine primitive. De même, l'acide dextrinique peut être nitré et régénéré par le sulfure d'ammonium; ce procédé permet d'avoir l'acide dextrinique exempt de cendres.

On prépare une solution sirupeuse d'acide dextrinique ($\alpha_D = 193$). On mélange le sirop avec dix fois son poids d'acide nitrique ($d = 1,4$) et le dérivé nitré est précipité par addition l'acide sulfurique concentré et dilution ultérieure avec de l'eau. Les opérations sont conduites à température très basse, le verre étant plongé dans la glace.

Le dérivé nitré, lavé à l'eau, est dissous dans l'acide acétique glacial, filtré, et reprécipité par l'eau ; on fait cette opération deux fois, puis on traite par le sulfure d'ammonium. On débarrasse l'acide dextrinique régénéré de sels d'ammoniaque par une série de précipitations à l'alcool à 95 %. On fait sept ou huit traitements. On a finalement un acide blanc, exempt de cendres, avec $\alpha_D = 193,7$ et R = 0. Après dessiccation à 100° dans le vide son diviseur est de 4,005.

L'hydrolyse avec l'acide oxalique donne 106,2 % de glucose, contre 105,9 donnés par l'acide dextrinique initial.

Ceci est important, d'abord parce que nous retrouvons l'acide dextrinique régénéré identique à celui d'où nous sommes partis, ensuite parce que nous pouvons être certains que cet acide vient bien de la dextrine stable, et non d'une impureté de celle-ci.

Donc le pouvoir réducteur de 5,5 % trouvé est bien partie intégrante de la dextrine stable, et dû à la nature aldéhydique ou cétonique de cette dextrine.

VI. — Sel de calcium de l'acide dextrinique

L'acide dextrinique est très peu énergique, et il forme un sel de chaux non cristallisé. On doit employer, pour former ce sel, un acide tout à fait exempt de cendres, car le sel de chaux contient seulement 0,29 % Ca.

VII. — Hydrolyse de l'acide dextrinique par l'acide oxalique et la diastase

L'acide dextrinique fournit par l'acide oxalique, comme on l'a vu, 105,9 % de son poids de glucose, et à côté de ce sucre, des traces d'un autre acide de poids moléculaire moindre, donc l'apparition est analogue à celle de l'acide en C^5 observé par l'acide maltodextrinique. Comme le rendement en glucose est très élevé, on ne peut avoir que de très petites quantités de cet acide, et il a fallu opérer l'hydrolyse sur une grande échelle. On a pris 29 grammes d'acide dextrinique, et on a extrait, après neutralisation, le liquide concentré par l'alcool chaud à 93° à plusieurs reprises de façon à éliminer le glucose.

Le sel résiduel a été redissous dans peu d'eau, puis reprécipité par l'alcool ; à cet état impur le sel contient déjà 9 % de Ca. Après une série de dissolutions et de précipitations, on obtient un sel donnant :

	C	H	O	Ca
Calculé pour $(C^5H^9O^6)^2Ca$	32,4	4,9	51,8	10,8
Trouvé	32,1	5,3	52,0	10,56

C'est donc un corps très voisin de l'acide en C^5 tiré de l'acide maltodextrinique.

L'acide dextrinique et ses sels ne sont attaqués que difficilement par la diastase ; il faut une quantité de diastase assez forte, et une durée d'action de quarante-huit heures à 50°-60°. Les produits de l'hydrolyse sont un mélange de maltose et de glucose.

VIII. — Hydrolyse de la dextrine stable par l'acide oxalique et la diastase

La dextrine stable traitée par l'acide oxalique sous pression est entièrement changée en glucose.

	Glucose % de dextrine
Par densité	110,8
Par pouvoir réducteur.	108,9

Il faut s'attendre, d'après le mode même de préparation, à ce que la dextrine soit très résistante à l'action de la diastase ; une solution de dextrine à 7 %, additionnée de 25 centimètres cubes par 100 centimètres cubes d'une infusion de malt active, n'est hydrolysée qu'à concurrence de 30 %, après quarante-huit heures à 55°.

Il se forme des quantités égales de maltose et de glucose, ce qu'on prouve non seulement par les constantes optiques et réductrices, mais encore par les caractères des deux osazones.

On ne peut considérer le glucose comme résultant d'une action secondaire, car l'extrait provenait du malt touraillé et il n'exerçait aucune action sur le maltose, même après soixante heures à 55°.

Il faut donc admettre que maltose et glucose se forment d'une façon simultanée, et c'est là un fait de la plus haute importance.

IX. — Généralisations et conclusions

Lorsque l'amidon est attaqué par une diastase active provenant de malt séché à l'air à une température inférieure à 60°, la réaction marche très vite jusqu'à ce que l'on ait $\alpha_D = 150$ et R = 80. Les produits sont alors du maltose, et une dextrine qui est relativement résistante à une action ultérieure de la diastase. Cette dextrine a $\alpha_D = 197\text{-}198$ et, à son plus grand état de pureté, son pouvoir réducteur est voisin de 5,5 %.

Cette dextrine, par l'oxyde de mercure et la baryte, est changée en acide dextrinique, qui, par l'action des acides dilués, est transformé en glucose et un acide en C^5 identique à celui que donne soit l'acide maltodextrinique, soit le maltose.

La maltodextrine et l'acide maltodextrinique sont transformables par la diastase intégralement en maltose ; ils ne comprennent donc que des groupes en C^{12}.

A première vue, cela établit une différence entre la manière dont sont unis les groupes C^{12} et les groupes C^6 et nous sommes conduits à considérer la dextrine stable comme formée de groupes C^6.

Nous croyons donc pouvoir admettre que la dextrine stable est une combinaison de trente-neuf groupes $C^6H^{10}O^5$ et d'un groupe $C^6H^{12}O^6$, c'est-à-dire qu'elle serait figurée par $(C^6H^{10}O^5)^{40} + H^2O$.

Sa constitution résulterait de la condensation de 40 molécules de glucose avec élimination de 39 molécules d'eau. Pour l'acide dextrinique, il y aurait comme groupe terminal, un reste d'acide dérivé d'un pentose, soit $CH^2 - (CH - OH)^3 - CO\text{-}OH$ et on pourrait prendre comme formules de la dextrine stable et de l'acide dextrinique :

$O.\ C^6H^{10}O^4$	$O.\ C^6H^{10}O^4$
$O^{37}.\ (C^6H^{10}O^4)^{38}$	$O^{37}.\ (C^6H^{10}O^4)^{38}$
$O.\ C^6H^{10}O^4 <$	$O.\ C^5H^9O^5$
Dextrine stable.	Acide dextrinique.

Le signe $<$ indique un groupe carboxyle.

Le reste a montré que ces vues sont d'accord avec les faits.

L'analyse organique élémentaire ne peut donner aucune indication sérieuse sur la constitution de telles substances, les écarts entre deux formules étant inférieurs aux erreurs d'expérience.

Mais les résultats fournis par la composition des sels de chaux et le rendement en glucose concordent bien avec ceux qui ont été calculés d'après les formules admises, et le rendement en glucose concorde aussi avec le nombre théorique pour la dextrine elle-même.

On a vu que le pouvoir réducteur du maltose résidu de la maltodextrine est à peu près le même que celui du maltose pur, il apparaît aussi que le glucose résidu dans la dextrine stable conserve le pouvoir réducteur propre du glucose ; d'après notre hypothèse sur la constitution de la dextrine, à laquelle nous avons attribué trente-neuf groupes $C^6H^{10}O^5$ et un groupe de glucose, le glucose apparent de ce complexe est d'environ 2,7 %, ce qui correspond sensiblement au taux de maltose apparent de 5,5 %, précisément celui que l'on a trouvé expérimentalement.

Il reste à discuter l'opinion que nous avons récemment émise sur la constitution de la molécule d'amidon, ou plutôt de l'amidon soluble, qui diffère matériellement, par ses propriétés physiques, de la substance formant la majeure partie du granule d'amidon.

La formule empirique acceptée communément pour l'amidon soluble $(C^6H^{10}O^5)^n$ ou $(C^{12}H^{20}O^{10})^n$ est certainement exacte, d'abord elle a été vérifiée par de nombreuses combustions, ensuite nous avons déterminé le rendement fourni en glucose par l'amidon soluble.

Nous avons admis antérieurement qu'au point d'équilibre marqué par $\alpha_D = 150$ et $R = 80$, les transformations étaient représentées par l'équation n° 8, mais celle-ci suppose que la dextrine stable est dénuée de pouvoir réducteur et que la formule empirique est $(C^{12}H^{20}O^{10})^n$ ou $(C^6H^{10}O^5)^n$. Maintenant, nous savons que cette dextrine a comme formule $(C^6H^{10}O^5)^{40} + H^2O$ et il faut modifier l'équation 8, puisqu'il faut 1/10 de molécule d'eau en plus des 8 indiquées ; en ramenant à des nombres entiers nous avons donc :

$$100\,C^{12}H^{20}O^{10} + 81\,H^2O = 80\,C^{12}H^{22}O^{11} + \left[(C^6H^{10}O^5)^{39} + H^2O\right].$$

D'après l'équation, l'ensemble des produits de saccharification doit avoir $\alpha_D = 149°,2$ et $R = 81,8$, tandis que les chiffres trouvés expérimentalement sont $\alpha_D = 150°$ et $R = 80\text{–}81$.

Le pouvoir réducteur total est bien 81,8, mais il y a environ 1 % provenant de la dextrine, et la réduction répondant au maltose est seulement de 80,8 %.

Il est évident, d'après ce que nous avons vu pour les relations entre le maltose et la dextrine, que le poids moléculaire de l'amidon ne peut être moindre que cinq fois celui de la dextrine stable. Or, l'étude de l'acide dextrinique fournit une valeur minima de la molécule de dextrine, savoir $40C^6H^{10}O^5 + H^2O$, soit 6498.

En 1889 (Trans., 55 p. 462), Brown et Morris ont publié des essais de détermination du poids moléculaire de certains dérivés de l'amidon d'après la cryoscopie, et notamment d'une dextrine stable dont les constantes étaient : $\alpha_D = 196,2$ et $R = 7,3$; on a trouvé expérimentalement comme poids moléculaire 6221, et bien que nous soyons moins disposés à accorder toute confiance aux déterminations cryoscopiques pour les haloïdes, le faible écart entre les deux nombres obtenus par des voies si différentes est à noter.

Si l'on admet 6490 comme poids moléculaire de la dextrine stable, celui de l'amidon soluble sera 32.400. L'amidon, n'ayant pas de pouvoir réducteur, ne contient pas de groupe carboxyle libre, et la plus simple façon d'envisager sa constitution est de lui attribuer quatre-vingts groupes maltose et quarante groupes dextrose, disposés sur un anneau formé par des atomes d'oxygène.

Par hydrolyse, le complexe dextrose, constituant 1/5 de la molécule, est libéré avec formation de dextrine stable, tandis que la portion maltose est attaquée aux oxygènes que lient les groupes C^{12}, les ions hydrogènes de l'eau allant dans une direction, les hydroxyles dans une autre, et formant par des phases successives d'hydrolyse les maltodextrines et finalement le maltose.

Si l'on représente par A le résidu dextrose et par B les résidus maltoses, on a la représentation indiquée à la page suivante.

Il n'est pas essentiel à notre hypothèse que les résidus maltose soient en quatre groupes, et les oxygènes qui lient ces résidus deux à deux peuvent être rangés dans un ordre quelconque, la rupture par hydrolyse pouvant se produire en un point quelconque de la chaîne.

Les premiers essais faits en 1889, sur la cryoscopie des dérivés de l'amidon suggèrent l'idée que les premiers produits de décomposition doivent avoir un poids moléculaire au moins égal à celui de la dextrine stable, et que la dislocation se fait en cinq parties à peu près égales.

A

$O.\ C^6H^{10}O^4$
$O^{37}(C^6H^{10}O^4)^{38}$
$O.\ C^6H^{10}O^4$

O — O

B $O.\ C^{12}H^{20}O^9$
$O^{17}(C^{12}H^{20}O^9)^{18}$
$O.\ C^{12}H^{20}O^9$

$O.\ C^{12}H^{20}O^9$
$O^{17}(C^{12}H^{20}O^9)^{18}$ B
$O.\ C^{12}H^{20}O^9$

O — O

B $O.\ C^{12}H^{20}O^9$
$O^{17}(C^{12}H^{20}O^9)^{18}$
$O.\ C^{12}H^{20}O^9$

—O—

$O.\ C^{12}H^{20}O^9$
$O^{17}(C^{12}H^{20}O^9)^{18}$
$O.\ C^{12}H^{20}O^9$ B

L'influence des nitrates en brasserie.

Par M. **Lawrence Briant.**

Il existe jusqu'ici de grandes divergences sur l'action exercée par les nitrates, au point de vue de la fermentation et de la bière terminée, quoique leur mauvais effet ait été éprouvé depuis longtemps par les brasseurs.

Les eaux contenant des nitrates peuvent être rangées en deux catégories : A. celle où les nitrates sont des constituants naturels des couches traversées par l'eau ; — B. celles où les nitrates proviennent d'une décomposition des matières organiques. Dans ce dernier cas, on peut encore concevoir deux classes d'eaux : 1° les matières organiques ont été totalement nitrifiées ; 2° il existe simultanément des nitrates et de la matière organique.

A. — On a admis souvent, à tort, que la présence des nitrates indiquait une pollution de l'eau ; en effet l'eau de pluie elle-même contient des nitrates, et à dose variant entre des traces et 3 à 4 milligrammes par litre.

On connaît, d'autre part, des eaux profondes dans le Kent, à l'abri de toute pollution et renfermant de 57 à 64 milligrammes d'acide nitrique par litre. L'auteur à étudié une eau de l'Amérique du Sud, contenant par litre 3,7 gr. acide nitrique, à l'état de nitrate de soude, et cette eau était stérile.

Nous devons donc admettre que les eaux pures de toute pollution peuvent contenir des nitrates.

B. — La nitrification, dont divers auteurs ont isolé le ferment, donne dans les expériences de laboratoire de l'acide nitreux sans acide nitrique, tandis que les eaux provenant d'infiltration ne contiennent que très rarement des nitrites : on peut admettre cependant que l'acide nitrique se forme par oxydation, aux dépens de l'acide nitreux. Au point de vue spécial de la brasserie, d'après Morris et Moritz, les eaux non infectées, généralement dures, donnent encore d'excellents résultats avec 120 milligrammes d'acide nitrique par litre ; au contraire la présence des nitrates dans une eau polluée constitue un danger, parce que les nitrates peuvent servir au développement de bactéries nuisibles.

Sykes considère aussi comme inoffensive une dose inférieure à 120 milligrammes par litre.

M. Desmet ne croit pas à l'action des nitrates, mais il est vrai qu'il l'a envisagée seulement au point de vue du rendement du malt et de la couleur des moûts.

Southby, au contraire, estime que les nitrates diminuent la vitalité de la levure, favorisent le développement des bactéries, diminuent l'atténuation et communiquent à la bière une couleur rougeâtre, un aspect opalescent, un goût plat.

D'autre part, les praticiens sont tous à peu près d'accord pour assigner aux nitrates un effet nuisible, les fermentations devenant irrégulières, et la bière se faisant plus foncée, avec une dégénérescence rapide de la levure.

Les expériences faites par l'auteur lui ont montré que jusqu'à une dose de 40 milligrammes d'acide nitrique par litre, aucun effet nuisible n'avait lieu ; ensuite la dose nocive est d'autant plus forte que l'eau est plus dure, mais, en tous cas, les doses supérieures à 70 ou 80 milligrammes d'acide nitrique par

litre produisent toujours les effets reconnus par les praticiens, au point de vue de la fermentation et de l'atténuation et en outre les bières sont souvent plus colorées.

Il semble d'ailleurs que l'effet dépende de l'état de la levure, et de la quantité de levain L'expérience suivante paraît prouver que la couleur et la quantité de matières non fermentées augmentent à chaque génération. Dans une brasserie, produisant des moûts à 1,049 de densité, on renouvelle le levain à Burton, et on a obtenu :

	Couleur	Densité finale
Levain Burton	10,5	1 011
1re génération	10,5	1 010
2e génération.	12	1 012
3e génération.	14,5	1 017

Dans les conditions normales, le moût se décolore par fermentation, tandis que l'inverse se produit en présence de nitrates. On a comparé la couleur des moûts et des bières obtenus dans une même brasserie avec deux eaux, l'une qui contient 5 milligrammes, l'autre 100 milligrammes d'acide nitrique par litre; la première est une eau de la ville, la seconde, une eau de puits.

	Ville	Puits
Moût à l'entonnement.	12°	12° couleur
Bière terminée	11,5	14,5 »
Densité du moût	1 051,5	1 052
Densité de la bière	1 012,5	1 016,7

Dans un autre essai, on donne une quantité de levain double au moût contenant des nitrates.

	Ville	Puits
Moût à l'entonnement.	13°,5	14° couleur
Bière terminée	12,4	13,5 »
Densité du moût	1 052	1 051
Densité de la bière	1 013	1 012

Grâce à une dose de levain plus grande, l'atténuation est restée normale, et la couleur n'a pas beaucoup augmenté.

Laurent a montré que la levure, dans certaines conditions, pouvait réduire les nitrates à l'état de nitrites. Or, l'acide nitreux, qui peut être mis en liberté par un acide organique du moût, a une action toxique sur la levure, même à une dose aussi faible que 5/100 de milligramme de nitrate de soude par litre. L'action réductrice signalée sur les nitrates expliquerait les irrégularités de fermentation, mais l'auteur n'a jamais trouvé de nitrites dans les bières.

D'autre part, les nitrates peuvent servir à la nutrition de bactéries, et cela explique l'acidité qui peut être souvent observée dans les bières provenant d'eaux nitratées.

Effront a utilisé l'action affaiblissante des nitrates pour produire une levure à pouvoir ferment très considérable et capable d'attaquer toutes les dextrines.

Comme conclusion, l'auteur pense que toute eau contenant des nitrates est absolument impropre à la brasserie, même si la dose n'excède pas 1/20 de milligramme par litre ; en second lieu, une eau renfermant de 40 à 50 milligrammes d'acide nitrique par litre est une source possible de danger, et celui-ci est beaucoup accru s'il y a en même temps des matières organiques ; les accidents sont : l'affaiblissement de la levure, des fermentations irrégulières, parfois des bières foncées et une conservation moins bonne.

L'auteur se demande enfin s'il est possible d'éliminer les nitrates de l'eau. On a proposé à cet effet une addition de sulfite de chaux, mais si celui-ci agit comme antiseptique et peut gêner le développement des bactéries favorisé par les nitrates, il est incapable de détruire ceux-ci ; il serait d'ailleurs à craindre, que les nitrates ne se réduisent partiellement ou donnent des nitrites beaucoup plus nocifs.

Quant à l'action du fer, elle amène la destruction des nitrates s'il y en a un peu, mais en revanche l'eau contient du fer, ce qui empêche l'épuration de se pratiquer.

On peut diminuer beaucoup l'effet nuisible des nitrates par quelques précautions : en effet, une eau dure affaiblit cette action nocive. Donc il faut durcir artificiellement les eaux nitratées ; en outre en augmentant la dose de levain, en prenant une levure à forte atténuation, et fermentant à une température qui ne dépasse pas 20-21°, on paralyse presque entièrement l'action des nitrates de l'eau.

La nutrition de la levure.

Par M. **Stern**.

(*Fed. Institut of Brewing* 1899, 399).

Dans une première partie publiée au *Jour. of the chem. soc.* 1899, 201, l'auteur a constaté que, à défaut de soufre, la levure pouvait utiliser les sulfates, mais qu'une partie de ces sels était toujours décomposée avec production d'hydrogène sulfuré. Dans la deuxième partie, il étudie spécialement les gaz dégagés pendant la fermentation.

On a employé une levure vivant dans un moût de malt (densité 1,056) et les gaz dégagés par la fer-

mentation de ce moût n'ayant aucune odeur désagréable, on a employé un moût contenant : dextrose, asparagine, phosphate de potasse, sulfates de chaux et de magnésie. Les deux substances A et B contiennent à peu près les mêmes quantités d'éléments minéraux, mais B seul renferme des sulfates. On constate que sans sulfate la fermentation est incomplète, l'assimilation d'azote facile et la quantité de levure formée peu considérable.

Nos	Matières minérales	Azote fourni	Azote assimilé °/₀	Azote °/₀ dans la levure	Sucre °/₀ non fermenté	Poids de levure mgr.
1	0,124 B, où les sulfates sont remplacées par des chlorures	58mgr,7	19,9	5,6	23,5	208
2	0,160 A	»	20,6	5,6	21,1	216
3	0,160 A + 14gr,6 SO^4H^2	»	41,1	6,8	1,9	355
4	0,124 B + 14mgr,6 SO^4H^2	»	31,9	6,6	5,7	287
5	0,124 B + 29mgr,2 SO^4H^2	»	33,9	6,9	4,3	288

Ce tableau montre que les sulfates forment un aliment très important, dont l'absence réduit sensiblement l'action de la levure.

Quand la levure fermente dans les milieux sulfatés, les gaz dégagés par la fermentation ont une odeur d'hydrogène sulfuré, tandis que ce gaz manque lorsqu'on emploie un moût de malt. On peut donc supposer que dans ce dernier la levure utilise des aliments sulfurés sans formation de H^2S ; on cherche s'il existe un composé sulfuré pouvant être assimilé par la levure sans production de H^2S., et on essaie, la thiocarbamide $CS(AzH^2)^2$, le sulfocyanure de potassium (KCAzS), le sulfonal $(CH^3)^2C(SO^2C^2H^5)^2$, le soufre, le thiosulfate de soude, et les résultats sont consignés dans le tableau II suivant. On emploie chaque fois 0,124 de la matière B où les sulfates sont remplacés par des chlorures.

Nos	Substance ajoutée	Azote °/₀ assimilé	Azote °/₀ fixé par la levure	Sucre °/₀ non fermenté	Poids de levure
6	40 mgr. thiocarbamide	15,3	5,1	33	177 mgr.
7	»	15,7	5,6	24,6	158 »
8	12 mgr. thiocarbamide	14,8	5,3	36,2	165 »
9	16 mgr. sulfocyanate	16,5	5,7	36,7	173 »
10	18 mgr. sulfonal	18,7	5,6	25,3	197 »
11	6 mgr. soufre	25,9	6	9,5	256 »
12	16 mgr. thiosulfate de soude	30,2	7	5,1	252 »

On voit d'après cela que la thiocarbamide, le sulfocyanure de potassium et le sulfonal sont incapables de remplacer les sulfates comme aliment pour la levure ; avec le thiosulfate et le soufre, les résultats sont plus satisfaisants, mais le premier produit des gaz rappelant l'odeur du mercaptan, tandis qu'avec le soufre ces gaz sentent l'hydrogène sulfuré.

On peut se demander si la réduction des sulfates à l'état de H^2S n'est pas provoquée pour mettre à la disposition de la levure une grande quantité d'oxygène devenu libre. Pour s'en assurer on a remplacé les sulfates par d'autres sels très oxygénés comme les chlorates et les nitrates, mais les rendements en levure ont été très faibles, et l'atténuation n'a guère atteint que 40 à 60 °/₀.

Enfin on s'est demandé si l'odeur des gaz de la fermentation n'était pas imputable à l'asparagine, et on a remplacé celle-ci par de la leucine, de la tyrosine, de l'urée ou de l'alloxane de manière à contenir sensiblement le même taux d'azote. On a employé chaque fois 0,124 gr. de la matière B contenant des sulfates.

nos	Matière azotée	Azote	Azote °/₀ assimilé	Azote °/₀ de la levure	Poids de levure	Sucre non fermenté	Odeur
17	asparagine	30 mgr. 7	69 °/₀	6,6	323 mgr.	5,7	sulfurée
18	»	58 » 7	32,4	6,8	280 »	7,5	»
19	leucine	19 » 5	77,9	5,2	291 »	5,6	odeur éthérée
20	»	31 » 3	54,3	5,9	290 »	12,3	»
21	»	33 » 7	53,4	5,9	306 »	6	»
22	urée	30 » 7	36,1	4,6	242 »	6,8	légère éthérée
23	»	58 » 7	19,3	4,8	233 »	5,1	»
24	tyrosine	18 » 1	58,6	4,1	261 »	7,5	pas d'odeur
25	alloxane	25 » 4	14,6	3,4	107 »	54,0	odeur de pâte
26	»	48 » 2	10,4	4,1	123 »	43	»

Il en résulte que l'odeur sulfureuse est propre à l'asparagine et que chaque aliment azoté communique une odeur particulière qui permettrait de la reconnaître.

On peut remarquer que la leucine se montre à peu près équivalente à l'asparagine et qu'elle permet même de pousser plus loin l'atténuation.

Avec l'urée la fermentation est poussée loin, mais le rendement en levure est plus faible et l'assimilation d'azote très défectueuse. Enfin l'alloxane ne permet pas à la fermentation de se faire normalement.

Essais de fermentation avec le tréhalose.

Par **M. A. Bau.**

(*Spiritus Ind.* 99, 232).

Le tréhalose $C^{12}H^{22}O^{11} + 2H^2O$, contient deux groupements glucose, ne réduit pas le Fehling et se trouve dans le seigle ergoté, dans beaucoup de champignons et dans la manne. On l'a considéré comme infermentescible jusqu'au moment où Böning montra que le tréhalose fermentait au bout de 12 heures avec une bonne levure. Bourquelot a trouvé d'autre part dans quelques moisissures un enzyme capable de dédoubler le tréhalose, et lui a donné le nom de tréhalase ; Kayser pense que le tréhalose fermente par une levure, dite levure d'ananas. Enfin récemment Fischer et Kalanthariantz ont étudié l'action des diverses levures sur le tréhalose ; vers 24° les levures de vin hydrolysent de 10 à 21 % du tréhalose, les levures de bière basse, de 1 à 37 %. les levures de bière haute, de 5 à 10 %, enfin le Logos donne une fois 0, l'autre 25 %, le Pombé une fois 0 et une fois 5 %.

Ces résultats sont donc contradictoires et l'auteur a repris la question.

A. *Action des enzymes sur le tréhalose.* — 1° Culture pure d'une levure basse type Frohberg. — On sèche la levure à basse température, puis on la stérilise à 100° dans un flacon Freudenreich, et après refroidissement on l'arrose avec une solution de tréhalose stérilisé. Après une semaine, on ne constate aucune réduction au Fehling, ni aucune osazone ; cependant cette même levure hydrolyse nettement le saccharose et le mélibiose, preuve que les enzymes y sont restés actifs.

2° La levure pure est séchée sur une curcelle de porcelaine poreuse stérilisée, puis pulvérisée. On fait digérer à 30° 25 centimètres cubes d'une solution de tréhalose à 1,839 %, 1 gramme de levure et 0,25 gr. de toluène. On observe après 39 heures une faible réduction et après 72 heures une très forte réduction.

3° Même essai en broyant la levure avec de la poudre de verre Le résultat est le même, mais il n'est pas absolument certain, malgré toutes les précautions, que des germes n'aient pu s'introduire pendant les manipulations.

4° Levure de culture pure, type Frohberg, vérifiée au microscope. Donne en présence de toluène une forte réduction au bout de 60 heures.

5° Autre race de levure, type Frohberg, ne donne aucune réduction même après 14 jours ; et cependant elle est capable d'invertir le saccharose en 24 heures,

6° et 7° L'invertine de Merck ne produit aucun dédoublement du tréhalose.

En cherchant à préparer une osazone au moyen des solutions 2 à 4, on constate par refroidissement le dépôt de sphéroïdes vaguement cristallins et rougeâtres. L'osazone a un point de fusion de 150° seulement. On peut donc prévoir qu'il s'est produit une autre osazone à côté de celle du glucose.

B. *Essai de fermentation.* — On dissout 5 grammes de tréhalose dans 150 centimètres cubes d'eau de levure et on les répartit dans des tubes à essais avec un trait à 10 centimètres cubes. On stérilise, ensemence avec la levure et maintient quatre mois à 25-30°, ensuite on complète au volume de 10 centimètres cubes et on polarise.

Espèce	Dég. de CO^2	Polarisation tube de 10 cm.	Espèce	Dég. de CO^2	Polarisation
Témoin. . . .	»	+ 3,70	Monilia candida.	forte après 4 jours	+ 0,00
Saaz basse. . .	très faible	+ 0,00	S. Ellips. II . .	non visible	0,00
Frohberg-basse .	non visible	+ 0,06	Lev. du lactose .	»	+ 3,00
Saaz haute. . .	»	+ 0,00	S. Past. I . . .	»	+ 0,00
Frohberg haute .	»	+ 0,00	» II . . .	»	+ 0,00
Logos	»	+ 0,00	» III . . .	»	+ 0,00
Pombé	»	+ 3,50	S. Apiculatus. .	»	+ 3,50

RECHERCHES QUANTITATIVES

On prépare dans l'eau de levure une solution contenant 2,5085 % de tréhalose cristallisé équivalant à 2,2695 % d'anhydre ; la densité à 15° est de 1,01256 soit 3,208 % extrait ; la solution stérilisée est ensemencée avec de la levure.

Espèce de levure	Rabais réel du du liquide ferm.	Alcool %	Réduction	Polarisation	Trétralose disparu
Saaz basse. . .	1,966	0,21	0	3,50	1,342
Frohberg basse .	0,900	»	0	0	2,308
Saaz basse. . .	0,930	0,37	0	0	2,278

Conclusion. — L'hydrolyse du tréhalose en glucose par les levures se fait irrégulièrement : tantôt une levure basse effectue le dédoublement très aisément, tantôt pas du tout ; il semble donc que l'enzyme de la levure qui dédouble le tréhalose se comporte très différemment de l'invertase et de la mélibiase. Il pourrait se faire que le cas fût analogue à l'action de la monilia candida sur le saccharose, action aussi irrégulière, et que l'on attribue non à un enzyme soluble, mais à un des constituants du protoplasma. En tous cas le tréhalose ne convient pas pour la différenciation des races de levures.

Essais de préparation de dérivés purs de l'amidon à l'aide de leurs nitrates.

Par MM. **Brown** et **Millar**.

(*Chem. Soc.* 1899, 308).

Les dérivés nitrés présentent des solvants beaucoup plus variés que les hydrates de carbone, et on a pu espérer effectuer la séparation des dérivés de l'amidon à l'aide des nitrates qu'ils forment ; en outre, l'action du sulfure d'ammonium permet d'enlever les groupes AzO" dans beaucoup de produits nitrés et par conséquent de régénérer l'hydrate de carbone d'où l'on est parti, mais pur.

On a appliqué le procédé à l'amidon soluble, à la dextrine stable, à l'amylo et à la maltodextrine, enfin au maltose.

Amidon soluble. — Préparé de la fécule par la méthode de Lintner. On traite 12 grammes par 70 centimètres cubes d'acide nitrique fumant et le dérivé nitré est précipité par 70 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et ensuite par l'eau. On le purifie par dissolution dans l'éther et précipitant par le chloroforme. Il contient 9,2 % Az en moyenne, le nombre théorique étant 9,1 pour $C^{12}H^{17}O^7 (AzO^2)^3$.

On traite ce dérivé à 70-80° par de l'eau contenant un peu de sulfure d'ammonium et faisant passer un courant de H^2S. Le nitrate se dissout peu à peu, du soufre, se précipite, puis se redissout. On fait bouillir, filtre chaud, et on précipite par un égal volume d'alcool à 90 % ; par une série de dissolutions et de reprécipitations, on obtient de l'amidon soluble $\alpha_D = 201°,2$, très pur et tout à fait exempt de cendres.

Dextrine stable. — On part d'un produit ayant $\alpha_D = 195$. R = 5,5. La nitration donne un mélange de deux fractions ayant l'une 10,1, l'autre 9,36 % azote, c'est-à-dire un mélange de di, tri et tétranitrates. On traite encore par AmS, puis après précipitation on dialyse pour éliminer les sels ammoniacaux et on trouve

Après fractionnements à l'alcool, un corps ayant . . { 191° et R = 0 dans une préparation.
188°,4 R = 0,4 » deuxième. }

On a donc, avec des produits différents, de la dextrine stable, et ayant une réaction acide. La dextrine stable a donc été oxydée pendant le traitement.

Amylodextrine. — On part d'un corps obtenu en sphéro-cristaux et ayant comme constantes $\alpha_D = 192°$ R = 14,9. Par le traitement précédent on obtient une substance ayant $\alpha_D = 181$ R = 8,1, c'est-à-dire qu'il y a eu encore altération pendant le traitement.

Maltodextrine. — On a encore une altération de la dextrine, et le pouvoir rotatoire passe de 182 à 185°,1 pendant que R passe de 42 à 26,3 %.

Maltose. — Le dérivé nitré complexe contient 13,9 % azote, c'est-à-dire à peu près l'hexanatrate, mais on régénère, par le sulfure d'ammonium, une substance à pouvoir rotatoire beaucoup plus élevé que celui répondant au poids de maltose déduit du pouvoir réducteur. La phénylhydrazine, dans cette solution ne donne point d'osazone.

Donc, l'amidon soluble est le seul corps que l'on puisse régénérer sans altération du dérivé nitré. On a pris le poids moléculaire de ce dérivé par cryoscopie dans l'éther acétique. On trouve 987 ; le poids moléculaire calculé pour $2[C^{12}H^{17}O^7 (AzO^3)^3]$ est 918.

Comme il est certain *a priori* que dans la formule de l'amidon soluble $(C^{12}H^{20}O^{10})^n$, *n* doit être plus grand que 2, nous devons penser que la cryoscopie ne peut donner de résultats convenables avec les dérivés des hydrates de carbone colloïdes, ni alors probablement avec les hydrates de carbone eux-mêmes.

La saccharification de l'amidon par la diastase du malt.

Par M. **Pottevin**.

(*Thèse de doctorat*, Paris).

Trois théories de la saccharification sont en présence :

1° Celle de Payen. La molécule d'amidon se change en dextrine par un phénomène d'isomérie, puis la dextrine fixant H^2O fournit du maltose ; il n'existe qu'une dextrine et son poids moléculaire est celui du maltose moins H^2O.

2 Celle de Musculus complétée par Sallivan. De la molécule d'amidon se détachent un certain nombre de molécules, de maltose et le résidu constitue une dextrine. Celle-ci laisse échapper de nouvelles molécules de maltose, laissant chaque fois une dextrine plus simple, et cela jusqu'à ce que la dernière dextrine soit inattaquable par la diastase et se retrouve mélangée au sucre quand l'opération est terminée. Il y a donc une infinité de dextrines entre l'amidon et le maltose.

On a admis aussi que les dextrines successives laissent échapper non du maltose, mais des composés tels que la malto-dextrine ou l'isomaltose, destinés à être transformés ultérieurement en maltose.

3° Celle de Duclaux exposée dans les revues critiques des *Annales* de l'Institut Pasteur. Les diverses propriétés des dextrines s'expliquent, d'une part par des mélanges avec du maltose, et d'un autre côté par l'état non homogène des diverses portions du grain d'amidon. C'est à cette dernière théorie que se range M. Pottevin.

Les polarisations ont été faites dans un appareil Laurent au tube de 20 centimètres à la lumière jaune du sodium et rapportées par conséquence à la raie D. Les pouvoirs réducteurs ont été déterminés par titrage volumétrique.

Quant au poids de dextrines et d'amidon soluble dissous, ils ont été déterminés d'après la densité, en se servant d'un aréomètre sensible gradué pour les liquides dextrinés. On admet que le diviseur est de 3,90 pour les solutions à environ 10 °/₀ ; le même facteur est admis pour le maltose et des mélanges de maltose et de dextrine.

On a vérifié d'abord la loi de Sullivan, puis Brown et Heron, pour la relation entre les pouvoirs rotatoires et réducteurs d'une substance ou d'un mélange provenant de la saccharification. Si l'on calcule le pouvoir rotatoire répondant au maltose apparent et que l'on retranche ce maltose apparent de la matière sèche déduite de la densité, la différence représente la dextrine. On attribue à celle-ci le pouvoir rotatoire 195, et la somme des rotations du maltose apparent et de la dextrine ainsi évaluée concorde avec le pouvoir rotatoire observé. M. Pottevin a trouvé une concordance suffisante.

M. Pottevin considère d'abord la formation des dextrines ; il opère la liquéfaction de l'empois à 79-80, ajoute une petite quantité d'amylase, c'est-à-dire de précipité formé par l'alcool dans une infusion de malt, puis effectue des fractionnements à l'alcool. On obtient des dextrines : solubles dans l'alcool à 70 °/₀, qui sont des achroo-dextrines ; solubles dans l'alcool à 55 et précipitées par l'alcool à 65, qui sont des érythro-dextrines ; enfin des dextrines solubles dans l'alcool à 25 °/₀, mais précipitées par l'alcool à 40° qui sont des amylo-dextrines, les noms étant appliqués d'après la coloration avec l'iode.

Il constate que certaines amylo-dextrines traversent intégralement la bougie Chamberland, d'autres partiellement seulement, et, que pour celles-ci, une solution saline précipite la combinaison iodée comme cela arrive pour l'empois d'amidon.

Il y a donc plus d'une amylo-dextrine, et il est probable qu'il y a aussi plusieurs érythro et achroo-dextrines ; l'action de la diastase sur des fractionnements d'achroo-dextrines par l'alcool montre que les diverses fractions fournissent des proportions différentes de maltose, et l'on peut varier à l'infini ces proportions en multipliant le nombre des fractionnements.

On peut donc conclure de là que, dans toute solution en voie de saccharification, il y a une chaîne continue de substances allant des amylo-dextrines, les plus voisines de l'amidon, aux achroo-dextrines solubles dans l'alcool fort.

D'après Brown et Morris le poids moléculaire des dextrines ou plutôt des mélanges de maltose et de dextrine restent les mêmes pour les achroo et les érythro-dextrines, mais les proportions de maltose fournies par une nouvelle action de la diastase varient beaucoup ; le minimum, qui est 0, est donné par une dextrine provenant d'une saccharification qui donne 80,9 °/₀ d'amidon changé en maltose, le maximum 84,5 par une saccharification qui n'avait pas donné de maltose.

La cryoscopie ne peut donner aucun renseignement, puisqu'il s'agit de colloïdes, dont une partie se sépare au moment de la congélation, et quant aux colorations à l'iode, elles ne peuvent pas non plus avoir d'importance puisqu'elles varient pour une même dextrine, suivant l'état physique de celle-ci.

Payen a déjà montré que l'empois provenant de ces petits grains d amidon fournit un iodure difficile à coaguler, tandis que, pour des grains très gros, la coagulation de l'iodure est très faible. M. Pottevin attribue de même les inégales résistances des empois à l'état physique des grains d'amidon, en comparant les quantités de maltose fournies dans les mêmes conditions, d'une part, par un empois, d'autre part par la matière précipitée par l'alcool absolu de cet empois, lorsque ce dernier précipité donne une proportion beaucoup plus forte de maltose.

M. Pottevin attribue les différences de propriétés des diverses dextrines à des changements d'état physique.

Dextrinisation. — M. Pottevin montre que l'on peut aller de l'amidon à l'achroodextrine par un phénomène continu, indépendant de toute formation de sucre.

D'après Brown et Heron, le temps au bout duquel on n'a plus que des achroodextrines dépend peu de la température, tandis que les quantités de sucre sont fortement influencées par ce facteur ; Bourquelot a montré que le chauffage d'une solution de diastase n'altère pas le pouvoir liquéfiant, tandis qu'il affaiblit l'action saccharifiante.

En faisant à un empois maintenu à 80° des additions successives de solution diastasique chauffée pendant 5 minutes à 80°, M. Pottevin obtient des achroodextrines solubles dans l'alcool à 70 °/₀, sans formation de sucre, donc la dextrinisation et la saccharification sont indépendantes.

En outre, ces deux phénomènes répondent à deux propriétés distinctes et séparables de la diastase. L'action ménagée de la chaleur permet d'obtenir, avec l'amylase ou l'extrait de malt, un liquide qui dextrinise encore sans plus saccharifier. Après un chauffage de 35 minutes à 80°, l'infusion de malt aqueux à 60° sur un empois, donne encore des dextrines, mais plus de sucre ; le temps de chauffe nécessaire pour obtenir ce résultat dépend, du reste, de la nature de l'extrait de malt.

M. Pottevin (n'ayant pas connaissance du mémoire de Brown et Millar, d'avril 1899), considère comme admis que les dextrines n'ont pas de pouvoir réducteur, et que leur pouvoir rotatoire est identique à celui de l'amidon. Il en donne une preuve en constatant qu'après liquéfaction à 60°, par une infusion de malt chauffée à 80°, la polarisation d'un empois d'amidon ne change pas ; en outre, par fractionnement à l'alcool il obtient 3 portions : amylodextrine, érythrodextrine et achroodextrine et un

nouveau traitement à l'amylase donne des quantités de maltose qui vont en croissant de l'amylo à l'achroodextrine.

L'affaiblissement de la diastase n'est pas en rapport avec la quantité de matière coagulée par la chaleur, tandis que l'action de l'oxygène est très importante, et elle affaiblit aussi bien la propriété liquéfiante que le pouvoir saccharifiant.

M. Pottevin conclut de ces faits que la dextrinisation et la saccharification sont deux phénomènes disticts, et que chacun des deux phénomènes répond à une propriété particulière de l'amylase : c'est-à-dire que celle ci est un mélange de deux diastases : l'une dextrinisante, l'autre saccharifiante.

Saccharification.— Brown et Heron ont montré qu'aux températures supérieures à 50° la saccharification va d'abord très vite, puis s'arrête brusquement et ne continue plus qu'avec une grande lenteur, même en ajoutant de nouvelles doses de diastase. Ce n'est pas non plus l'affaiblissement de la diastase, puisque le liquide est en état de saccharifier très vite, à peu près jusqu'à la même limite, une nouvelle dose d'empois, et le maltose créé n'exerce qu'une influence négligeable. Sullivan a admis qu'il se produisait des équilibres, et que les dextrines formées à une température déterminée étaient inattaquables à cette même température ; il a donné un certain nombre d'équations répondant à diverses températures.

M. Pottevin rappelle les critiques adressées par M. Duclaux à cette interprétation, et il ajoute que la nature de l'amidon et la manière de préparer l'empois ont aussi une influence sur les produits obtenus à une température déterminée. Par exemple, les quantités de maltose créé ne sont pas les mêmes pour la fécule que pour l'amidon de blé, de riz ou de malt ; en outre, elles varient encore pour le même amidon, étant plus grandes lorsque l'empois a été préparé à 120° qu'à 100° ; enfin, les doses de maltose augmentent encore avec la quantité d'eau dans laquelle un même poids d'amidon a été gélatinisé.

M. Pottevin attribue ces différences à la nature même des diverses portions des grains d'amidon ; en effet, si on traite un amidon de blé par l'infusion de malt, et qu'après une heure on sépare le résidu, qu'on fasse réagir sur lui une nouvelle dose de diastase pendant 1 heure et ainsi de suite, la proportion de matière solubilisée en une heure diminue très vite, et tombe de 60 % de la première opération à 20 % dans la troisième, et 10 % dans la quatrième. L'examen microscopique prouve que l'attaque est très rapide pour les grains d'amidon ovales, plus lente pour les polyédriques de grosse taille et très difficile pour les petits grains polyédriques.

De même, en transformant les résidus de chaque digestion en empois, la saccharification se fait moins vite et on obtient moins de maltose qu'avec l'empois de l'amidon entier.

L'examen microscopique des grains d'amidon au moment de la gélatinisation montre que les couches internes éclatent d'abord, font hernie, puis se dissolvent, de sorte que les couches externes se trouvent en présence, non d'eau pure, mais d'un empois ; aussi la gélatinisation est imparfaite et donne un empois difficile à saccharifier. Par exemple, en mélangeant à un empois d'amidon de blé l'empois formé avec le résidu de la saccharification d'un autre échantillon, tout se passe comme si l'amidon du résidu avait donné uniquement de la dextrine. Donc, les dextrines les plus difficiles à transformer en maltose proviennent des parties les plus cohérentes de l'amidon.

Inversement, les portions les plus aisément solubilisables de l'amidon sont celles qui donnent le plus de sucre. On le montre en faisant agir une infusion de malt à 55° sur de la fécule, puis filtrant et traitant le liquide filtré par la diastase à 60° ; on trouve que l'amidon dissous a 55° a donné 98,2 % de maltose.

En somme, le grain d'amidon reste hétérogène après gélatinisation, les portions les moins cohérentes donnent un empois qui se dextrinise et se saccharifie vite ; les autres donnent une saccharification lente et des dextrines résiduelles qui sont difficilement attaquables dans toute saccharification arrivée à son terme.

Maltodextrine. Isomaltose. — M. Pottevin remarque que Brown et Morris, en comparant la manière d'être de leur maltodextrine à celle d'un mélange de dextrine non réductrice et de maltose, n'ont pas dû opérer sur la même dextrine, puisque la diastase ne fournit pas, dans les deux cas, la même quantité de maltose. En faisant fermenter des mélanges de la même quantité de maltose pur avec des poids égaux de diverses dextrines, il a constaté que les quantités de maltose non fermenté étaient d'autant plus fortes que la dextrine mélangée était soluble dans un alcool plus concentré ; ainsi, la fermentation est totale avec une dextrine précipitée par l'alcool à 50 %, tandis que plus de la moitié du maltose reste inaltérée avec une dextrine soluble dans l'alcool à 70 %.

Enfin, en s'appuyant sur des observations de Lintner et Dull, et sur une expérience faite par lui-même, M. Pottevin pense que la maltodextrine peut être séparée en maltose et dextrine par des précipitations fractionnées.

La conclusion de l'auteur est donc la non-existence de la maltodextrine comme composé défini.

Les considérations sur l'isomaltose ne paraissent plus guère intéressantes, puisque l'existence de ce corps n'est, pour ainsi dire, plus admise par personne dans les produits de saccharification.

Les conclusions de M. Pottevin sont les suivantes :

La transformation de l'amidon par l'amylase se décompose en deux phases successives et indépendantes, savoir : la dextrinisation, et ensuite changement des dextrines en sucre.

Chacun de ces deux phénomènes est produit par une diastase spéciale : on pourrait donner le nom de dextrinase à l'enzyme qui produit la dextrination, en réservant le nom d'amylase à l'agent de la saccharification.

Les particularités signalées par divers auteurs dans la marche de la production du sucre s'expliquent en considérant le granule d'amidon d'où l'on part comme une masse physiquement hétérogène : la gélatinisation atténue les différences qui existent entre les diverses portions du granule, mais ne les fait pas disparaître complètement, et l'empois reste l'image de l'amidon dont il dérive. Les diverses parties de l'empois se décoagulent de façon à atteindre un état déterminé, puis sont changées en maltose, cha-

cune évolue avec une vitesse qui lui est propre et qui dépend : 1° de la position dans le granule ; 2° des conditions dans lesquelles la gélatinisation a été faite.

A un moment quelconque, on trouve dans le mélange en voie de saccharification des portions dont l'état répond à tous les degrés de l'échelle des transformations : quand l'opération se ralentit ou s'arrête, les dextrines qui résistent sont celles dont l'évolution est la plus lente, et qui mettent le plus de temps à parcourir le chemin qui leur reste encore à faire pour arriver à l'hydrolyse complète.

Le maltose et les diverses dextrines non réductrices sont les produits uniques de la saccharification de l'amidon par l'amylase.

Le travail de M. Pottevin nous suggère quelques observations. Il semble que la conception des deux enzymes soit loin d'être nouvelle, et le nom même de dextrinase, proposé par l'auteur, a déjà été indiqué par Wijsmann et Beyerinck, dont M. Pottevin ne fait nulle mention. Nous avons déjà pu constater, à diverses reprises, que les expériences très élégantes des deux savants hollandais étaient presque toujours ignorées en France. M. Pottevin semble considérer comme acquis que les dextrines n'ont point de pouvoir réducteur ; cependant beaucoup de chimistes sont encore d'un avis contraire, et précisément Brown et Millar ont publié une nouvelle série d'expériences très soignées et démonstratives pour établir que toutes les dextrines, même la dextrine stable, ont un pouvoir réducteur propre, relevant de leur nature aldéhydique ou cétonique. Ces savants anglais sont assez familiarisés avec les questions de saccharification, pour que leur opinion conserve sa valeur jusqu'à preuve décisive du contraire, et il ne paraît pas que cette preuve résulte des travaux de M. Pottevin. Le point important qu'il a mis très heureusement en lumière est l'influence exercée par l'état physique du grain d'amidon, et il est permis d'espérer qu'il nous donnera quelque jour le supplément de démonstration qui semble nécessaire pour justifier quelques-unes de ses conclusions.

P. Petit.

Sur l'examen chimique du houblon et des extraits de houblon.

Par **M. Ernst Hantke.**

(*Chemiker Zeitung*, p. 545 et 559, 1899).

L'analyse du houblon et des extraits de houblon comporte les déterminations suivantes : l'eau, les matières solubles dans l'éther de pétrole, la cire, les matières solubles dans l'éther sulfurique, le tannin, les cendres.

Le dosage de l'eau est effectué en desséchant le houblon à 100-102° C., jusqu'à poids constant, ce qui nécessite environ 8 heures.

L'extrait de houblon est intimement mélangé avec du sable calciné et chauffé également à 100-102° C. L'opération exige ici environ 24 heures ; toute la masse devient assez dure.

Pour déterminer les matières solubles dans l'éther de pétrole, on soumet le houblon, pendant 2 jours, à 50° C., après quoi on le dessèche encore pendant 2 jours, dans l'exsiccateur. L'extrait de houblon est préalablement mélangé avec du sable calciné. L'extraction a lieu dans un extracteur de Soxhlet, et l'éther de pétrole qu'on emploie doit bouillir à une température inférieure à 50° C. Sa densité est, dans ces conditions, ordinairement de 0,6616-0,6620 à 15° C. L'extraction est terminée après 8 à 9 heures. L'éther de pétrole est chassé au bain-marie et le résidu est desséché. Lorsqu'il s'agit de déterminer, dans les matières solubles dans l'éther de pétrole, la résine molle, on traite le résidu par l'alcool à 90 °/0 (en volume), à la température ordinaire, et on agite de temps en temps, jusqu'à complète dissolution. Cette opération exige à peu près une journée. La couleur de la solution donne certains indices, au point de vue de l'origine du houblon.

La solution alcoolique est filtrée dans un petit ballon taré, le résidu est bien lavé à l'alcool et celui-ci est chassé par distillation. Le résidu, constitué par de la résine molle pure, est pesé.

La différence entre la résine molle et les matières solubles dans l'éther de pétrole donne la cire.

La résine dure est déterminée en soumettant le houblon, traité déjà par l'éther de pétrole, à l'action dissolvante de l'éther sulfurique anhydre (d. 0,7283 à 15° C.). L'extraction à l'éther se fait assez rapidement et est terminée ordinairement au bout de 3 heures. L'éther est chassé et le résidu est pesé.

Pour doser le tannin, on fait bouillir au réfrigérant à reflux, pendant 5 heures, 6 grammes de houblon ou d'extrait avec 400 centimètres cubes d'eau. On remplit à 500 centimètres cubes et on filtre. On prélève, de la liqueur claire, 100 centimètres cubes que l'on évapore à sec, ce qui fournit les matières solubles. Le restant du filtrat est soumis à l'action du filtre de peau et on évapore 100 centimètres cubes de liqueur contenant les matières non tannantes. La différence entre le résultat obtenu en premier lieu et le résidu obtenu après absorption des matières tannantes permet d'évaluer la quantité de tannin.

Les cendres sont déterminées de la manière usuelle.

Il résulte d'un grand nombre d'analyses qu'une livre d'extrait de houblon équivaut à 12 livres de houblon, fait qui est corroboré par la pratique.

VARIA

L'Ecole de Physique et de Chimie industrielles et le Conseil municipal de Paris.

Le *Moniteur Scientifique*, dès l'origine, a soutenu la candidature de M. Lauth, en remplacement du regretté Schützenberger, à la direction de cette école. Le rapport suivant montrera l'influence de cette nomination sur le développement qu'elle est en train de prendre.

Il en sera toujours ainsi lorsqu'on s'adressera à des savants qui, en sollicitant une fonction, auront en vue des améliorations véritables, et non, comme d'autres qui furent également candidats, les bénéfices personnels qu'en hommes pratiques il espéraient en tirer.

Voici ce rapport :

L'Ecole de Physique et de Chimie industrielles continue à se développer d'une façon satisfaisante, grâce au zèle et à la clairvoyante activité de M. Lauth, le nouveau directeur, qui met au service de cet enseignement tout son savoir et aussi toute son âme ; grâce aussi à M. Gariel, l'organisation de l'Ecole se modifie et s'améliore tous les jours ; l'entente parfaite de M. Lauth et de M. Gariel, ces deux hommes de savoir et de caractère, assure à l'Ecole de Physique et de Chimie un avenir prospère et brillant.

Le nombre des candidats qui s'y présentent est toujours plus considérable, trois fois plus élevé que celui des places vacantes. Nos élèves, à la sortie, trouvent aisément des places dans l'industrie ; nous devons donc affirmer que le but visé par l'Ecole est atteint.

Depuis le changement de Direction, des modifications nombreuses ont été introduites à l'Ecole.

Par un remaniement de l'emploi du temps et la suppression de congés injustifiés, le nombre d'heures consacrées chaque jour aux travaux pratiques a été augmenté dans une forte proportion. La succession des travaux a été modifiée également, de manière qu'ils soient moins éparpillés.

Enfin, on a créé une bibliothèque roulante destinée aux élèves qui emportent à domicile les ouvrages nécessaires à leurs travaux.

Le programme de l'Ecole a été, lui aussi, modifié dans certaines parties. Tout d'abord, on a élevé le niveau du programme du concours d'admission, de manière à consacrer moins de temps à l'étude des mathématiques, à l'Ecole même ; on demande, de plus, à l'admission, la connaissance des langues étrangères et du dessin industriel. Quant aux cours eux-mêmes, ils ont subi diverses modifications : l'étude de la minéralogie, qui avait été omise, y est actuellement professée théoriquement et pratiquement ; il en est de même de l'électrochimie, pour laquelle un laboratoire (encore insuffisamment doté), a été ouvert ; enfin, le cours de technologie a été remplacé par des conférences faites par des savants, techniciens qui, pour la plupart, ont fourni dans l'industrie une partie de leur carrière et qui ont bien voulu offrir le concours de leur expérience à l'Ecole ; les élèves reçoivent ainsi un enseignement d'un genre tout nouveau, essentiellement *pratique*, et qui n'est pas la simple reproduction d'articles tirés des publications courantes.

Ces diverses transformations ont donné des résultats qui ont vivement frappé la Commission de perfectionnement, qui m'a chargé d'en apporter le témoignage devant le Conseil municipal, pour que, en votre nom, je puisse envoyer à M. Lauth, à M. Gariel et à tout le personnel de l'Ecole, l'expression de notre satisfaction et de notre reconnaissance. »

LAMPUÉ.

On remarquera que le rapporteur appelle l'attention sur les publications courantes, celles-ci formant aujourd'hui le complément indispensable des laboratoires. Les ouvrages vieillissent vite de nos jours. Les usines qui ne reçoivent pas de journaux ne tardent pas à péricliter. Et si, en Allemagne, l'industrie chimique a pris un tel essor, c'est parce que toutes les usines sont abonnées à un grand nombre de journaux, et que les revues, aussitôt reçues, sont méthodiquement annotées. Les industriels français, qui ne lisent pas les journaux qu'ils reçoivent, comme nous en avons eu maintes fois la preuve, font un mauvais calcul. Ils vivent sur la routine, jusqu'au jour où ils sombrent, faute de s'être tenus au courant.

C'est grâce aux Revues indépendantes que les auteurs peuvent aujourd'hui bénéficier du fruit de leurs travaux et ne pas être dépouillés, comme ils l'étaient trop souvent autrefois. Lorsque certain personnage voulut s'emparer du carborundum, il suffit au *Moniteur Scientifique* de publier intégralement le travail d'Acheson et la note de Schützenberger. S'il n'y avait eu, en France, que des journaux officiels comme les *Annales de chimie et de physique* et les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, Acheson était bel et bien dépouillé. Pour le carbure de calcium, la lettre de Lord Kelvin, démontrant, par des dates précises, que la découverte de ce produit appartenait à Willson, ne parut jamais ni dans les *Annales*, ni dans les *Comptes Rendus*. Sans le *Moniteur Scientifique*, jamais cette lettre n'eût été connue en France, ni même en Allemagne, et l'*Office* des Brevets allemands n'eût pas rendu le jugement que nous avons publié dans le n° d'avril 1899.

Il est bon d'indiquer que, si l'Ecole de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris reçoit le *Moniteur Scientifique*, les étudiants du Laboratoire de l'Enseignement de la chimie à la Faculté des Sciences, qui lisaient le *Moniteur* à l'époque où M. Friedel avait la direction de ce laboratoire, sont privés de cette lecture depuis que M. Moissan est installé rue Michelet. Il paraît que certains étudiants se perfectionnaient dans la langue allemande, en traduisant le jugement de l'*Office impérial* des brevets, et comparant leur traduction à celle du *Moniteur Scientifique !*

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 11 décembre. — M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL annonce l'envoi du dernier complément de la souscription Lavoisier, organisée aux Etats-Unis par Hinrichs, et s'élevant à la somme de 107 fr.

— Sur la parallaxe du soleil. Note de M. BOUQUET DE LA GRYE.

Note sur les travaux au Mont-Blanc en 1899, par M. JANSSEN. Les expériences entreprises pour étudier les pertes qu'un câble électrique peut éprouver quand il est placé à nu sur le glacier démontrent qu'une ligne télégraphique d'une grande longueur peut être établie, à fil nu, sur les glaciers et fournir un bon service.

— Influence d'un champ magnétique sur le rayonnement des corps radio-actifs. Note de M. H. BECQUEREL.

Dans un champ magnétique non uniforme, constitué par un puissant électro-aimant, le rayonnement du radium s'infléchit et se concentre sur les pôles. MM. Stefan, Meyer et Egon R. V. Schweidler ont déjà publié des observations analogues.

— Sur une méthode générale pour le dosage des divers corps simples dans les composés organiques. Note de M. BERTHELOT.

Cette méthode consiste à brûler les corps organiques dans la bombe calorimétrique avec de l'oxygène comprimé à 25 atmosphères.

— Sur les réfractions moléculaires, la dispersion moléculaire et le pouvoir rotatif spécifique de quelques alcoylcamphres. Note de MM. A. HALLER et MULLER.

On peut attribuer à la même cause l'exaltation de la réfraction, de la dispersion et du pouvoir rotatoire des combinaisons du camphre avec les aldéhydes aromatiques, toutes ces molécules renfermant un groupe éthylénique uni lui-même au noyau benzénique.

— M. DUCLAUX présente à l'Académie le troisième volume de son traité de microbiologie.

— M. RADAU est présenté en première et M. Bigourdan en seconde ligne pour la place d'astronome laissée vacante au bureau des Longitudes par le décès de M. Tisserand.

— M. MERAY est nommé membre correspondant pour la section de géométrie.

— M. ROSENBUSCH est nommé membre correspondant pour la section de minéralogie.

— Alcalimétrie des amines. Note de M. ASTRUC.

L'auteur s'occupait du dosage alcalimétrique des amines au moyen de la phénolphtaléine et de l'hélianthine quand M. Berthelot publia des travaux relatifs à la basicité de quelques diamines. La présente note indique les résultats obtenus avec des amines grasses et des amines aromatiques. Or on peut conclure des données fournies par les essais alcalimétriques qu'il existe une différence de basicité comme l'avaient déjà indiqué les recherches thermochimiques. Ainsi, les amines grasses se conduisent comme des bases fortes, puisqu'elles font virer les deux réactifs, tandis que les amines aromatiques accusent une fonction basique plus faible puisqu'elles sont sans action sur la phtaléine, mais mono-acides à l'hélianthine. Cette diminution de la basicité du radical ammoniaque est encore produite par la substitution à un atome d'hydrogène de la molécule AzM^3 d'un oxhydryle (OH) hydroxylamine. D'autre part, la substitution de deux radicaux gras aux deux atomes d'hydrogène ammoniacaux de l'aniline n'influe en rien sur la basicité du corps diméthylaniline. Même lorsque l'azote ammoniacal fait partie du noyau aromatique (pyridine, quinoléine) la basicité est encore abaissée d'un degré. La phénylhydrazine se conduit elle-même comme une base faible. L'influence d'un second radical aromatique dans une amine aromatique secondaire fait disparaître toute basicité aux deux réactifs. Mais il est difficile de tirer une conclusion de l'examen isolé des caractères de basicité de la paraphénylène diamine.

— Sur la coexistence d'une diastase rédactrice et d'une diastase oxydante dans les organes aminaux. Note de MM. ABELOUS et GÉRARD.

— Sur la présence de la mannocellulose dans le tissu ligneux des plantes gymnospermes. Note de M. G. BERTRAND.

— Note pour servir à l'histoire de la pression intraoculaire, et, par suite, à la connaissance du mécanisme de la pression du sang dans les capillaires. Note de M. NICATI.

— Action du chlorure d'aluminium sur l'anhydride camphorique. Note de M. G. BLANC.

Outre l'acide isolauronolique, il se forme une série d'autres produits parmi lesquels se trouvent : un isomère de l'acide isolauronolique, un acide fusible à 76-77°, un autre non défini, enfin une lactone qui a déjà été étudiée dans un mémoire publié dans les *Proceedings*.

Séance du 18 décembre. — M. Van Tieghem, président, prononce l'allocution habituelle. Il rappelle les différents progrès réalisés dans toutes les branches de la science. Dans les mathématiques, la notion des groupes de transformation, d'abord introduite en algèbre, a peu à peu envahi tout le domaine mathématique et les nouvelles méthodes de l'analyse se sont introduites dans la Géometrie, dans la Mécanique et jusque dans la théorie des nombres. En astronomie, l'application de la photographie et de la spectroscopie a permis d'étendre le champ des recherches sur la constitution du système solaire, et de pénétrer plus avant dans l'exploration des espaces célestes. La physique nous a doté de la télégraphie sans fil. La mécanique a réalisé la fabrication de turbines faisant jusqu'à 400 tours à la seconde et permettant d'obtenir, pour les bateaux, des vitesses pouvant aller jusqu'à 65 kilomètres à l'heure. La bicyclette et la locomotion automobile ont subi des perfectionnements remarquables. Les Rayons X ont permis d'obtenir des photographies qui ont rendu de grands services à la médecine et à la chirurgie. L'étude des radiations lumineuses a conduit à la découverte du pouvoir radiant de certains métaux : l'uranium, le radium, le polonium, etc.

La chimie nous a fait connaître l'argon et l'hélium, et, grâce à l'emploi du four électrique, elle nous a conduits à la préparation des métaux réfractaires et à la liquéfaction des gaz qui avaient résisté jusqu'à ce jour, tels que l'air. La synthèse des corps naturels a conduit à la préparation de certains dérivés, tels que la caféine et la théobromine; de certains parfums, tels que le jasmin, le lilas, etc. Grâce à l'utilisation des cerfs-volants et des ballons-sonde, on a pu explorer les régions les plus élevées de l'atmosphère. La géographie, la géologie, l'océanographie ont réalisé des progrès importants, tant au point de vue de la connaissance des diverses régions du globe, qu'au point de vue de sa constitution physique et de la composition du *planeton*. La biologie, elle-même, suivant toujours l'impulsion que lui a donnée Pasteur, a conduit à la découverte de ferments nombreux et très importants au point de vue de la vie cellulaire. La zoologie et enfin la botanique et la médecine, ont suivi le mouvement et se sont enrichies d'un grand nombre de découvertes nouvelles.

De nombreux vides se sont produits cette année parmi les savants appartenant à l'Institut. MM. Naudin, Friedel, Frankland, Bunsen, Richards, Wiedemann, Marsh, Flower et Riggenbach ont payé leur tribut à la terrible faucheuse. Nous avons, dans le *Moniteur Scientifique*, rappelé, au moment de leurs décès, les travaux et les titres des académiciens décédés.

Distribution des Prix :

Géométrie. — Prix Bordin : Mention très honorable, M. J. Drach.
Prix Francœur : M. Le Cordier. Mention très honorable, M. Le Roy.
Prix Poncelet : M. Cosserat.
Mécanique. — Prix extraordinaire de 6 000 francs : MM. Baille, Charbonnier, Galy-Aché et Perrin.
Prix Montyon : M. Partiot.
Prix Plumey : M. Bonjour.
Prix Fourneyron : M. Auguste Rateau.
Astronomie. — Prix Lalande : M. Brooks.
Prix Walz : M. Nyren.
Physique. — Prix La Caze : M. Blondlot.
Statistique. — Prix Montyon. L'office central des Œuvres de Bienfaisance, MM. Dumesnil et Maugenot. — Rappel de Prix à M. Turquan et mention honorable à M. de Beaumont.
Chimie. — Prix Jecker : M. Hanriot.
Prix Wilde : M. Zeemann.
Prix La Caze : M. Engel.
Minéralogie et Géologie. — Prix Delesse : M. Kilian.
Prix Fontanne : M. Haug.
Botanique. — Prix Des Mazières : M. l'abbé Hue.
Prix Montagne : M. Jules Cardot et le Frère Héribaud.
Prix Thore : MM. Parmentier et Bouilhac.
Anatomie et Zoologie. — Le Grand Prix des Sciences Physiques n'est pas décerné.
Prix Bordin : M. A. Vire.
Prix Savigny ; M. Guillaume Grandidier
Médecine et Chirurgie. — Prix Montyon : MM. Nocard et Le Clainche, M. Mayet et M. Marfan. *Mentions* ; MM. Lejars, Fournier, Garnier. *Citations* : MM. Guillemonat, Labbé.
Prix Barbier : MM. Houdas et Joanin, Lapicque, Shlagdenhauffen et Rech.
Prix Bréant : M. Vaillard, Courmont et Doyon. *Mentions* : MM. Besnoit et Guillé, M. de Brun.
Prix Godard : M. Pasteau
Prix Serres : M. Roub. *Mentions* : MM. Caullery et Mesnil, M. Beard.
Prix Chaussier : M. Charrin.
Prix Bellion : MM. Cestan, Crespin et Sergent.
Prix Mège : MM. Terrier et M. Baudouin.
Prix Lallemand n'est pas décerné. Mention honorable à M. P. Janet.
Prix du Baron Larey ; MM. Arnaud et Lafeuille.
Prix Montyon (Physiologie expérimentale) : M. Helle. Mention à M Quinton.
Prix La Caze (Physiologie) ; M. Morat.
Prix Pourat : MM. Weiss et Carvalho.
Prix Philipeaux (Physiologie expérimentale), n'est pas décerné.
Géographie, Physique. — Prix Gay : M. Vayssière.
Prix généraux. Médaille Arago à Sir Stokes.
Prix Montyon (Arts Insalubres) : M. Collin. Mention à M. Paul Razous.
Prix Trémont : M. Ducos du Hauron.
Prix Gegner : M. Vaschy.
Prix Petit d'Ormoy (Sciences Mathématiques) : M. Moutard.
Prix Petit d'Ormoy (Sciences Naturelles) : M. Alfred Giard.
Prix Tchihatchef : M. Verbeck.
Prix Gaston Planté : M. Maurice Leblanc.
Prix Cahours : M. Metzner.
Prix Saintour : M. Lecaillon.
Prix Berger ; L'Institut Pasteur.
Prix Laplace : M. Siegler.
Prix Rivot : MM. Heurteau, Siegler, Aron et Becquerel.

Séance du 26 décembre. — M. Milne-Edwards est nommé vice-président pour l'année 1900.

MM. Darboux et Bornet sont nommés Membres de la Commission centrale administrative pour 1900.

Il est donné lecture du Décret par lequel l'élection de M. G. Lemoine est approuvée par le Président de la République.

— Note sur les travaux contenus dans les *Annales* de l'Observatoire de Paris de 1897. Note de M. Lœwy.

— Sur le rayonnement des corps radio-actifs. Note de M. Becquerel.

L'action d'un champ magnétique sur le rayonnement du radium ne paraît pas être générale. Tout en se rapprochant considérablement des rayons cathodiques, le rayonnement du radium ne semble pas avoir toutes les propriétés de ces rayons.

— Cultures expérimentales sur l'adaptation des plantes au climat méditerranéen. NotedeM. G. Boissier.

D'après les résultats fournis par les cultures expérimentales, il est impossible de nier qu'un grand nombre d'espèces des régions tempérées puissent, dans une certaine mesure, changer de forme pour s'adapter au climat méditerranéen. De plus, les caractéres provoqués par l'expérience se révèlent, bien qu'avec une intensité beaucoup moindre, comme analogues à ceux qu'on remarque chez les végétaux croissant naturellement sur le littoral méditerranéen et qui donnent à la Flore son aspect si spécial.

— Recherches sur la tautomérie de l'acide benzoylbenzoïque. Note de MM. Haller et A. Guyot.

Quel que soit le mode opératoire employé, on obtient toujours le même éther, cristallisant en prismes fondant à 52°. Or, comme le procédé de préparation décrit de l'éther méthylique, au moyen de l'action de l'iodure de méthyle sur le sel d'argent, exclut dans une certaine mesure, l'existence d'une forme lactonique du composé benzoylbenzoïque mis en jeu, il faut admettre ou bien que les deux formes d'éther n'existent pas, et que, seule, la forme :

$$C^6H^4 \begin{cases} COC^6H^5 \\ COCH^3 \end{cases}$$

est susceptible de prendre naissance ; ou bien que la seconde forme :

$$C^6H^4 \begin{cases} C \begin{cases} OCH^3 \\ C^6H^4 \\ O \end{cases} \\ CO \end{cases}$$

n'est pas stable et se transpose aussitôt formée.

M. Albert Gaudry présente à l'Académie le résumé d'un travail de M. Erland Bordenskjold ; « Sur la grotte du Glossotherium (Neomylodon) en Patagonie ». D'après cet auteur, le Glossotherium de la Cueva Eberhardt ne vit plus de nos jours, mais, cependant, il appartient à des temps moins anciens que l'époque quaternaire.

Le général Galliéni est nommé Membre correspondant pour la Section de Géographie et Navigation, par 44 voix contre 2 attribuées à M. Savorgnan de Brazza.

— Sur les discontinuités produites par la détente brusque de gaz comprimés. Note de M. P. Vieille.

La détente d'une faible masse d'air comprimé à 27 atmosphères suffit à assurer dans l'air, sous la pression atmosphérique, des vitesses de propagation en tubes cylindriques supérieures à 600 mètres ; ces vitesses se soutiennent sur plusieurs mètres, avec le même ordre de grandeur, la décroissance de la vitesse étant de 20 mètres environ par mètre de parcours dans les limites observées. Des détentes brusques, beaucoup plus faibles, assurent encore des vitesses de propagation très supérieures à celles du son. Les explosifs ne jouent donc aucun rôle dans les phénomènes de propagation à grande vitesse. Quant à l'influence de la capacité du réservoir, elle s'exerce seulement sur le mode d'alimentation de cette discontinuité.

— Sur quelques phénomènes que présente le fer. Note de M. Galy-Aché.

Il existe deux variétés allotropiques du fer ; l'une α, stable à la température ordinaire, l'autre β, stable aux hautes températures. La variété β peut être obtenue à la température ordinaire, soit par un refroidissement brusque, soit en déformant le métal ; mais le fer à l'état β revient à l'état α lentement à la température ordinaire, rapidement si l'on élève la température, même en la maintenant au-dessus du point de transformation.

— Sur les changements de volume corrélatifs du durcissement des liants hydrauliques. Note de M. Le Chatelier.

Pour la plupart des liants hydrauliques, la contraction, après achèvement du durcissement, est comprise entre 4 centimètres cubes à 5 centimètres cubes pour 100 grammes de matière En outre, la diminution de volume absolu dans le durcissement des mortiers est un fait aussi constant que l'accroissement de leur volume apparent. Il n'y a aucune corrélation à établir entre ces deux ordres de phénomènes dont les causes sont nécessairement indépendantes. Une contraction semblable accompagne l'hydratation de la chaux, de la magnésie et du plâtre.

— Sur la température de transformation de deux variétés quadratique et orthorhombique de l'iodure mercurique. Note de M. Gernez.

La température de transformation de l'iodure de mercure rouge quadratique en cristaux jaunes orthorombiques est très voisine de 126°, sous la pression atmosphérique ; dans le vide, la température est la même.

— Nouvelles expériences relatives à l'activité du manganèse par rapport à la phosphorescence du sulfure de strontium. Note de M. José Rodriguez-Mourelo.

Le sulfate de manganèse, ainsi que le carbonate de manganèse et le sous-nitrate de bismuth, se présentent comme activant la phosphorescence du sulfure de strontium, de telle sorte que la luminescence devient beaucoup plus intense, dure plus longtemps et se produit après une moindre exposition à la lumière diffuse. On peut employer les proportions suivantes : 2 grammes Na^2CO^3 desséché, 0,50 gr. de NaCl et 0,2 gr. de sulfate de manganèse sont mélangés à 100 grammes de $SrCO^3$ et 30 grammes de soufre. On chauffe sans accès d'air, pendant 3 heures, à la température du blanc.

— Sur le siliciure de molybdène. Note de M. Vigouroux.

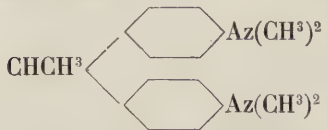
On chauffe au four électrique 100 grammes de silicium avec 250 gr. du mélange d'oxydes de molybdène obtenu par calcination du molybdate d'ammoniaque. Le siliciure obtenu répond à la formule Si^3Mo^2.

— Sur le bisulfure de molybdène. Note de M. Guichard.

On peut préparer ce corps en chauffant 150 grammes de carbonate de potasse, 310 grammes de soufre et 200 grammes de bioxyde de manganèse provenant de la calcination du molybdate d'ammoniaque, ou bien en chauffant 50 grammes de molybdate d'ammoniaque avec 100 grammes de soufre.

— Action de l'acide nitreux sur la base $C^{18}H^{24}Az^2$. Note de M. Trillat.

L'action de l'acide nitreux sur la diméthylaniline ne donne qu'un dérivé en position para. Si l'on traite la base



dans laquelle les deux positions para des deux molécules de diméthylaniline se trouvent occupées, on obtient un dérivé nitré qui fond à 163-164° et qui, par réduction, donne une diamine. Il y a donc scission de la molécule de l'amine avec production d'au moins une molécule de paranitrodiméthylaniline.

— Chaleur de neutralisation et acidimétrie de l'acide cacodylique. Note de M. Imbert.

Il résulte des données thermochimiques et acidimétriques que l'acide cacodylique est un acide monobasique faible.

— Sur l'hydrate de bioxyde de sodium et la préparation de l'eau oxygénée. Note de M. de Forcrand.

M. Vernon Harcourt a signalé un hydrate cristallisé $Na^2O^2 + 8H^2O$ qui se formerait par évaporation lente des solutions aqueuses de Na^2O^2. Cet hydrate est très stable et est d'un emploi avantageux pour préparer l'eau oxygénée En dissolvant 231 grammes de cristaux de composition $Na^2O^2 + 8,5H^2O$ dans deux molécules d'acide chlorhydrique assez concentré (36,5 gr. = 200 cc.), on obtient aussitôt, et sans dégagement de gaz, de l'eau oxygénée neutre et limpide à 19 volumes ou 20 volumes. Avec l'acide à 36,5 = 100 centimètres cubes, on obtiendrait de l'eau à 30 volumes. La température s'élève très peu, et la présence de NaCl est sans inconvénient dans presque tous les cas.

— Sur les sesquichlorures de rhodium et d'iridium anhydres. Note de M. Leidié.

Pour préparer le sesquichlorure anhydre de rhodium Rh^2Cl^6, on décompose à 440° dans un courant de chlore les trois chlorures doubles de potassium, de sodium ou d'ammonium, préalablement desséchés à 100°-105° C. Pour éviter la rétention de chlorure alcalin par le sesquichlorure qui est très poreux, il est préférable d'avoir recours à la décomposition du sesquichlorure double $Rh^2Cl^6.6AzH^4Cl$, qui donne directement le sesquichlorure et évite les lavages à l'eau pour enlever le chlorure alcalin qui se produit quand on emploie les chlorures doubles sodique ou potassique. Le sesquichlorure de rhodium ainsi obtenu est brun-noirâtre.

Le sesquichlorure d'iridium s'obtient le mieux en chauffant du tétrachlorure double d'iridium et d'ammonium dans un courant de chlore à 440°, on laisse refroidir dans le chlore qu'on chasse ensuite par CO^2. Le sesquichlorure d'iridium est une masse vert-noirâtre dont la poudre est brun-olive. Il est insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis.

— Oxydation biochimique du propylglycol. Note de M. André Kling.

L'auteur a recherché quel était exactement le produit de la fermentation du propylglycol par le ferment de la sorbose ; il a reconnu que c'était l'acétal $CH^3CO.CH^2OH$. Pour cela, il a titré dans les produits résultant de la distillation du liquide fermenté, avec la liqueur de Fehling, la quantité de corps qui y était contenu en supposant que c'était l'acétal, mais il n'est pas parvenu à isoler cet acétal. La bactérie de la sorbose semble, dans le mélange des divers isomères qui constitue le propylglycol, attaquer de préférence l'isomère gauche, car si l'on fait fermenter du propylglycol inactif (racémique), il se produit un propylglycol actif dextrogyre mélangé avec du produit inactif non attaqué ; en outre, il est à présumer que si le rendement obtenu ne dépasse pas 50 %, c'est à cause de la préférence qu'a la bactérie pour l'isomère gauche et aussi parce que l'acétal formé gêne le processus physiologique.

— Sur la préparation des carbazides. Action des hydrazines sur les carbonates phénoliques. Note de MM. P. Cazeneuve et Moreau.

L'action des bases hydraziniques sur les carbonates phénoliques fournit un mode général de préparation des carbazides donnant d'excellents résultats. Il suffit de régler la température d'action suivant les hydrazines intervenant ou la nature de l'éther carbonique employé. Le carbonate diphénylique donne, à la température ordinaire, du phénate d'hydrazine et la carbohydrazide qui fond à 152° 153°.

$$CO\begin{cases} AzH - AzH^2 \\ AzH - AzH^2 \end{cases}$$

Avec la phénylhydrazine en chauffant à 160°-170°, on obtient le corps fusible à 169-170°.

$$CO\begin{cases} AzH - AzH - C^6H^5 \\ AzH - AzH - C^6H^5 \end{cases}$$

La méthylphénylhydrazine donne le composé

$$CO\begin{cases} AzH - AzCH^3C^6H^5 \\ AzH - AzCH^3C^6H^5 \end{cases}$$

qui fond à 149°-150°. La naphtylhydrazine β donne un corps analogue

— Combinaisons du chlorure de lithium avec l'éthylamine. Note de M. Bonnefoi.

— Sur la narcéine. Note de M. E. Leroy.

La narcéine est une base très faible ; de tous les alcaloïdes de l'opium, c'est celui dont la fonction basique a la moindre intensité. L'étude thermique de la narcéine montre surtout nettement l'existence d'une fonction acide bien caractérisée, supérieure à celle des phénates, mais inférieure à celle des acides proprement dits.

— Sur l'évolution de la matière minérale pendant la germination. Note de M. G. André.

— Sur le dosage des halogènes dans les composés organiques. Note de M. VALEUR.

Le procédé consiste à brûler la matière organique dans une bombe calorimétrique ; en présence d'une solution ammoniacale concentrée, les halogènes se transforment en sels ammoniacaux dans lesquels on les dose par les méthodes connues.

— Sur quelques effets des décharges électriques sur le cœur des mammifères. Note de MM. PREVOST et BATTELLI.

— Considérations générales sur les organes reproducteurs mâles des coléoptères à testicules composés et disposés en grappes. Note de M. BORDAS.

— Une nouvelle hypothèse sur la nature des conditions physiques de l'odorat. Note de MM. VARCHIDE et VAN MELLE.

— Mouvements barométriques provoqués sur le méridien du soleil, par sa marche en déclinaison. Note de M. A. POINCARÉ.

— M. FEUILLE adresse une Note relative à un instrument destiné à apprécier exactement les distances.

— M. DE CAPDEVILLE adresse une note relative à un allumeur automatique spécialement destiné à l'allumage des foyers producteurs de nuages artificiels contre la gelée.

Séance du 2 janvier 1900. — Etat de l'Académie des Sciences au 1er janvier 1900.

Sciences Mathématiques. — Section Ire. Géométrie : MM. Hermite, Jordan, Darboux, Poincaré, Appell.

Section II. Mécanique : MM. Maurice Lévy, Boussinesq, Marcel Deprez, Sarrau, Léauté, Sebert.

Section III. Astronomie : MM. Faye, Janssen, Lœwy, Wolf, Callandreau, Radau.

Section IV. Géographie et Navigation : MM. Bouquet de la Grye, Grandidier, de Bussy, Bassot, Guyon, Hatt.

Section V. Physique générale : MM. Cornu, Mascart, Lippmann, Becquerel, Potier, Violle.

Sciences Physiques. — Section VI. Chimie : MM. Troost, Gautier (Armand), Moissan, Grimaux, Ditte, Lemoine.

Section VII. Minéralogie : MM. Fouqué, Gaudry, Hautefeuille, Bertrand (Marcel), Lévy (Auguste), de Lapparent.

Section VIII. Botanique : MM. Chatin, Van Tieghem, Bornet, Guignard, Bonnier, Prillieux.

Section IX. Economie rurale : MM. Schlœsing, Chauveau, Dehérain, Duclaux, Muntz, Roux.

Section X. Anatomie et Zoologie : MM. Blanchard, de Lacaze-Duthiers, Milne-Edwards, Ranvier, Perrier, Filhol.

Section XI. Médecine et Chirurgie : MM. Marey, Bouchard, Guyon, Potain, d'Arsonval, Lannelongue.

Secrétaires perpétuels. — Sciences Mathématiques : M. Bertrand (Joseph).

Sciences Physiques : M. Berthelot.

Académiciens libres : MM. Damour, de Freycinet, Haton de la Goupillière, de Jonquière, Cailletet, Bischoffsheim, Brouardel, Laussedat, Carnot, Rouché.

Associés étrangers : MM. Lord Kelvin (Sir William Thomson), Lister (Sir), Nordenskiold (baron), Newcomb, Virchow, N. N. N.

Correspondants. — Sciences Mathématiques. — Section Ire. Géométrie (10) : MM. Salmon, Fuchs, Schwartz, Klein, Cremona, Meray, N. N. N. N.

Section II. Mécanique (10) : MM. Beltrami, Sire, Considère, Amsler, Vallier, N. N. N. N.

Section III. Astronomie (16) : MM. Struve, Lockyer, Huggins, Stephan, Hall, Schiaparelli, Langley, Auwers, Rayet, Perrotin, Backlund, Gill, Van de Sande, Bakhuyzen, Christie. N. N.

Section IV. Géographie et Navigation : MM. l'abbé David, de Teffé (baron), du Rocha de Serpa, Pinto, Grimaldi (Prince de Monaco), de Tillo, Nansen, Helmert, Colin (le R. P.), Galliéni (général), N.

Section V. Physique générale : MM. Stokes, Crova, Rayleigh, Amagat, Raoult, Rowland, Bichat, Blondlot, N. N.

Sciences Physiques. — Section VI. Chimie : MM. Williamson, Lecoq de Boisbaudran, Reboul, de Bœyer, Haller, Roscoe, Cannizzaro, Ramsay, Mendeleeff, N.

Section VII. Minéralogie : MM. Gosselet, Suess, Geikie, Richtofen, Tschermaak, Depéret, Rosenbusch, N. N. N.

Section VIII. Botanique : MM. Hooker, Clos, Sirodot, Grand'Eury, Agardh, Millardet, Masters, Treub, N. N.

Section IX. Economie rurale : MM. Marès, Lawes, Gilbert, Lechartier, Houzeau, Arloing, Pagnoul, Gayon, N. N.

Section X. Anatomie et Zoologie : MM. Agassiz, Fabre, Marion, Kowalewski, Sabatier, Retzius, Bergh, Lankester (Roy), Lortet, N.

Section XI. Médecine et Chirurgie : MM. Ollier, Lépine, Herrgott, Laveran, Engelmann, Leyden (Von), Mosso, N. N. N.

Changements survenus parmi les Membres depuis le 1er janvier 1899.

Membres décédés. — Section de Chimie : M. Friedel.

Section de Botanique : M. Naudin.

Membres élus. — Section de Chimie : M. G. Lemoine.

Section de Botanique : M. Prillieux.

Section d'Economie rurale : M. Roux.

Associés étrangers décédés : Sir Edward Frankland, M. Bunsen.

Associés étrangers à remplacer : M. Weierstrass, M. Edward Frankland, M. Bunsen.

Correspondants décédés. — Section de Géométrie : M. Sophus Lie.

Section de Mécanique : M. Riggenbach.

Section de Physique : M. Wiedemann.

Section de Minéralogie : M. Marsh, M. Matheron.
Section d'Anatomie et Zoologie : M. Flower.
Section de Médecine et de Chirurgie : Sir James Paget.
Correspondants élus. — Section de Géométrie : M. Méray.
Section de Géographie et Navigation : M. Helmert, Le Père Colin, le général Galliéni.
Section de Chimie : M. Mendeleeff.
Section de Minéralogie : M. Rosenbusch.
Section d'Anatomie et Zoologie : MM. Lankester (Roy), et Lortet.
Correspondants à remplacer. — Section de Géométrie : M. Sophus Lie.
Section de Mécanique : M. Riggenbach.
Section d'Astronomie : MM. Gould et Souillart.
Section de Physique : M. Wiedemann.
Section de Minéralogie : M. Matheron.
Section de Botanique : le baron de Mueller et M. Cohn.
Section d'Economie rurale : le marquis de Menabrea et M. Demontzey.
Section d'Anatomie et Zoologie : M. Flower.
Section de Médecine et Chirurgie : Sir James Paget.

M. Maurice Lévy prononce une petite allocution en prenant le fauteuil de la Présidence.

— Sur l'activité plastique des cellules animales. Note de M. Ranvier.

— Sur la culture des lupins blancs. Note de MM. Dehérain et Demoussy.

Cette note démontre que la présence de la chaux n'est pas aussi nuisible pour la culture du lupin qu'on l'avait cru, de plus, elle démontre que le lupin a besoin de bactéries formant nodosités, mais, qu'à côté de ces bactéries, qui permettent l'assimilation, il y en a d'autres qui produisent des nodosités plus grandes et qui semblent plutôt parasitaires qu'associées.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce la mort de Sir James Paget, correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie, décédé à Londres en décembre 1899, et celle de M. Matheron, correspondant pour la Section de Minéralogie, décédé à Marseille le même mois ; il signale, en outre, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un opuscule de M. Mathey, intitulé : « Etude sommaire des taillis sous-futaie dans le bassin de la Saône ».

M. Poincaré présente un ouvrage de M. V. Bjerknes, intitulé : « Vorlesungen über hydrodynamische Feinkräfte ».

— Sur l'oxydation manganique des acides citrique et malique. Note de M. Denigès.

En ajoutant à 10 grammes d'acide citrique dissous dans 20 centimètres cubes d'eau refroidie à 15°, une solution de 3 grammes de permanganate dans 100 centimètres cubes d'eau et refroidie à 15°, il se dégage CO^2. Il faut éviter que la température dépasse 30° à 35° C. Après quelques heures de contact, la liqueur jaune est versée dans 100 centimètres cubes de sulfate mercurique. Le mélange porté à l'ébullition donne un précipité qui, décomposé par SH^2, donne un acide identique à l'acide acétonedicarbonique obtenu par Von Pechman par la déshydratation de l'acide citrique au moyen de l'acide sulfurique. Avec l'acide malique, le permanganate donne à chaud de l'aldéhyde, mais à froid il y a oxydation du groupe CHOH et production de l'acide oxalacétique COOH — CH^1 — CO — COOH qui précipite, non pas par le sulfate de mercure à chaud, mais par l'acétate mercurique, réactif qui ne précipite pas l'acide malique, ce qui permet de le séparer de ce dernier.

— Sur l'acidimétrie. Note de MM. Imbert et Astruc.

Dans cette note, les auteurs cherchent à mettre en évidence la différence qui existe entre les trois indicateurs, phtaléine, hélianthine, bleu Poirrier, au point de vue de la basicité et de l'acidité. Le bleu Poirrier permet de déceler une fonction acide plus faible encore que celle donnée par la phtaléine. L'hélianthine A permet d'accuser une acidité forte et une basicité faible ; la phtaléine, au contraire, une acidité faible et une basicité forte.

— Sur quelques amines renfermant le noyau du camphre. Note de M. Blanc.

La réduction du nitrile isolauronolique par le sodium et l'alcool bouillant donne la dihydroisolauronamine $C^9H^{15}CH^2AzH^2$, qui est un liquide incolore D_{15} = 0,8619. Ebull. à 185° (H = 760^m). Elle donne des sels bien définis, attire l'acide carbonique de l'air. Cette base peut s'unir aux radicaux alcooliques. L'étihyldhydroisolauronamine est un liquide incolore D_{15} = 0,8417. Ebull. = 205° (H = 760°), elle donne un dérivé nitrosé. Le dérivé diéthylé bout à 235°.

L'homodihydroisolauronamine obtenue par réduction de l'oxime de l'acétylisolaurène bout à 190° D_{15} = 0,9558.

— Sur l'allotropie de la benzophénone. Note de M. Œchsner de Coninck.

Parmi les causes qui peuvent produire l'allotropie de la benzophénone, on peut compter l'oxydation lente, prolongée un temps suffisamment long, ou la dissolution rapide et brusque.

— Le pigment vert de l'*Amanita muscaria*. Note de M. Griffiths.

Ce pigment est dissous dans le chloroforme et l'éther. La solution est évaporée à sec et reprise par le chloroforme, on répète plusieurs fois ce traitement et il reste une masse verte amorphe qui ne présente pas au spectroscope de bandes d'absorption caractéristiques. L'analyse lui attribue la formule $C^{29}H^{20}O^{10}$. Le pigment rouge répond à la formule $C^{19}H^{18}O^6$.

— Sur les ferments solubles produits pendant la germination des graines à albumen corné, par MM. Bourquelot et Hérissey.

— Sur la constitution du follicule ovarien des reptiles. Note de Mlle Loyez.

— Essais de congélation des cidres.

La congélation appliquée méthodiquement permet de dédoubler les cidres purs sans altération des liquides. L'un des produits, le *produit de tête*, est une liqueur dont la densité atteint et peut dépasser

celle des vins de liqueur les plus riches. L'autre, le *produit de queue*, est un liquide de titre très faible, pauvre en tannin, pouvant, chose imprévue, se conserver assez facilement à l'abri des fermentations ; c'est ce produit qui, dans la méthode nouvelle, remplace l'eau d'addition dans la fabrication des boissons. On peut utilement procéder aux opérations de la congélation quel que soit l'âge du cidre, mais l'expérience démontre que c'est au moment de la fabrication, c'est-à-dire parallèlement aux opérations du pressoir, qu'elles sont le plus avantageusement conduites. On peut congeler le cidre en masse en le maintenant à — 3° ou — 4° C. Il se forme un bloc que l'on soutire aux températures de — 2°, puis de — 1°, enfin de 0°, ce qui donne un cidre de densité d'abord très élevée, qui diminue au fur et à mesure que le soutirage se poursuit. On peut encore faire la congélation fractionnée en refroidissant à = 6° ou — 7° C. et en recueillant les cristaux au fur et à mesure de leur formation. L'opération est arrêtée lorsque le cidre a atteint la densité voulue. C'est le produit de tête. Les cristaux recueillis, mis à égoutter à une température de — 1° et 0°, donnent une série de cidres de densités de plus en plus faibles.

— Recherches sur les bières à double face. Note de M. Van Laer.

On appelle bières à double face des bières qui sont claires et même absolument brillantes par transparence et qui paraissent troubles par réflexion ; leur teinte est ternie comme si l'on y avait introduit un liquide laiteux. Le flacon, examiné par le haut, paraît contenir une liqueur opaque, couleur blanc sale, avec une fluorescence jaune caractéristique. Cette maladie est fréquente chez les faros et les lambies, est plus rare et moins intense dans les bières ensemencées avec de la levure. Elle est en relation étroite avec la fermentation visqueuse. Le ferment qui produit la maladie en question est un bacille, *le bacillus viscosus bruxellensis*, il est constitué par des bâtonnets de 1,7 μ à 1,8 μ de long sur 0,5 μ à 0,8 μ de large. Ce microbe se développe sur tous les milieux de culture des laboratoires de bactériologie. Les bières à double face contiennent moins d'alcool et plus d'extrait non décomposé que les bières non malades. Lorsqu'il vieillit dans un moût exposé au contact de l'air pur, le bacille finit par perdre définitivement la propriété de rendre filant un nouveau moût. Il en est de même si, pendant la période de développement, la culture est continuellement aérée. La composition azotée du milieu de culture joue un rôle important dans l'allure du processus de fermentation. Le bacille modifie les matériaux azotés en dehors de l'action qu'il exerce sur les substances hydrocarbonées ; il détruit une certaine quantité d'hydrates de carbone et les transforme en acide lactique et autres, soit qu'il les transforme directement, soit qu'il les change au préalable en substances gommeuses. Il consomme le saccharose sans qu'il se produise, à aucun moment, du sucre interverti.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Procès-verbaux des séances du comité de chimie

Séance du 13 décembre 1899

Laque de garance de MM. Thierry-Mieg. — Le pli déposé par cette maison en novembre 1860 ne contient pas la recette des roses qui figurent sur les échantillons et dont le ton le plus foncé arrive à un rouge. Les échantillons représentent la fabrication suivante : Impression au rouleau, à deux couleurs, gris albumine et rose laque, d'un ramage en gravure fine — rentrures à la main variées comprenant entre autres les roses à la laque qui font l'objet du pli cacheté. Les recettes que M. Aug. Thierry-Mieg a retrouvées ne s'appliquent pas d'une façon tout à fait certaine aux couleurs dont il est question. Elles n'offrent rien de particulier. La laque additionnée d'amidon blanc et d'acide acétique est cuite, puis on y ajoute environ 1 1/2 % d'acide oxalique compté sur la laque totale, et de l'acide acétique, ainsi qu'une nouvelle quantité de laque.

La laque était préparée en partant du garanceux et précipitée à l'alun.

Il est regrettable qu'une note plus explicite n'ait pas accompagné les échantillons, dont le rouge est remarquablement foncé et vif pour un rouge laque.

Pli cacheté des Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse. — Ce pli constate qu'au 16 janvier 1889, le procédé Gladisz pour l'extraction des tartres des lies de vin a été mis en exploitation à la Fabrique de produits chimiques de Thann.

Noirs d'aniline inverdissables (Plis de MM. Scheurer-Rott). — M. Albert Scheurer fait observer au sujet du pli qu'il a déposé en 1889 qu'il est possible que la paratoluidine et les naphtylamines aient été employées en mélange avec l'aniline, antérieurement à cette date, pour produire des noirs inverdissables, mais il croit nouvelle l'application de la benzidine et de la tolidine.

Comme la paraphénylènediamine, la paratoluidine, la benzidine, la tolidine, la naphtylamine, donnent des bruns qui masquent le verdissage du noir d'aniline, à moins qu'il ne se produise une combinaison de nature inconnue. Ce qui pourrait le faire supposer, c'est la bonne qualité du noir que l'on obtient avec ces mélanges. — Renvoyé à l'examen de M. Henri Schmid.

Analyse par capillarité. Réclamation de M. Goppelsrœder. — L'auteur mentionne un article de M. Paterson paru dans le *Dyers and Colourists* en 1893 et dans lequel son nom n'est pas prononcé bien qu'il soit le créateur de l'analyse par capillarité. M. Goppelsrœder adresse aux membres du comité plusieurs exemplaires d'un extrait de la *Zeitschrift für Analytische Chemie*, dans lequel il appuie ses droits à cette invention.

Aéromètre pour la détermination de l'air dans les cuves de vaporisage. — M. Albert Scheurer fait pénétrer un tube de cuivre capillaire dans la cuve de vaporisage, au point voulu. Ce tube muni d'un robinet traverse le bouchon qui ferme l'une des branches d'un tube en U gradué et rempli d'eau jusqu'au o de la graduation. Lorsqu'on retire, au moyen d'un siphon, l'eau qui se trouve dans la branche ouverte, il se produit une dépression et si, à ce moment, on ouvre le robinet du tube capillaire, il y a aspiration. L'atmosphère de la cuve pénètre dans le tube capillaire, l'eau s'y condense et vient s'écouler dans la branche fermée du tube en U, tandis que l'air vient s'ajouter à ce volume d'air primitif qui se trouvait dans la partie supérieure de la branche fermée. On mesure l'air ajouté, on mesure l'eau condensée et on obtient le rapport de l'air à la vapeur. Le comité demande la publication de ce procédé au Bulletin.

Réserves au tannin sous-azoïques. — Il résulte d'une lettre de M. Pokorny que le Patentamt a accordé un brevet concernant cette fabrication, à MM. Rolffs, malgré l'opposition faite en temps voulu par MM. Schlieper et Baum, qui s'appuyaient sur la publication faite par la Société industrielle de Mulhouse des plis cachetés de MM. Langer, Juste Kœchlin et Romann. Le Patentamt considère que la communication de procédés, même si elle a été faite dans une société réunie en séance publique, ne peut être considérée comme une divulgation dans le sens qu'attache à ce mot le paragraphe 2 de la loi des brevets.

Le secrétaire a réuni et classé tous les faits qui se rattachent à cette question et soumet au comité une analyse des prétentions élevées par MM. Rolffs et auxquelles le Patentamt a jugé à propos de faire droit. — Le comité décide une réunion supplémentaire consacrée à l'étude de cette question ; elle aura lieu le 22 décembre 1899.

Réserve au sel d'étain sous couleurs azoïques développées sur fibre. — Le secrétatre propose au comité, bien que le procédé soit suffisamment indiqué par le titre seul et eu égard aux applications nombreuses qui ont été faites sur ce principe, de publier le pli cacheté de MM. Frères Kœchlin. Cette fabrication a été créée par M. Félix Binder.

Caséine insolubilisée par les sels de Ba, Ca, etc. — M. Rosenstiehl adresse au comité des explications supplémentaires concernant son pli cacheté n° 218 du 25 octobre 1875. L'idée qui a guidé l'auteur dans cette recherche réside dans le fait que les couleurs à la caséine renferment beaucoup moins de caséine que les couleurs à l'albumine ne renferment d'albumine, la supériorité de ce dernier produit comme fixateur des couleurs pourrait tenir à la différence relative de concentration, à laquelle on emploie ces deux corps qui sont à la fois fixateur et épaississant.

La caséine ne pouvant s'imprimer à la concentration voulue parce que la couleur serait beaucoup trop épaisse, M. Rosenstiehl la soumet à une fermentation que l'on arrête au point voulu par l'addition d'un antiseptique. Il obtient ainsi une couleur à la consistance et à la concentration voulues ; tel est le premier point.

Le second point consiste à tremper les tissus, imprimés et vaporisés, dans une solution de chlorure de baryum pendant quelques heures. D'après l'auteur, les couleurs ainsi fixées ne le cèdent pas aux couleurs d'albumine comme solidité au savon et au frottement. — Avant de décider l'impression du pli cacheté de MM. Thierry-Mieg, suivi des explications de M. Rosenstiehl, le comité renvoie l'examen de ce procédé à M. Th. Stricker.

Cause d'accidents d'impression au rouleau occasionnés par l'eau. — M. Dépierre signale une cause d'accidents de traits de râcle, due à des produits minéraux, de dureté plus grande que celle du cuivre, en suspension dans l'eau. — Le comité demande l'insertion de la note de M. Dépierre au Bulletin.

Enlevage à la soude caustique sur tannin. — MM. Jeanmaire et Jaquet ont examiné le pli cacheté de M. Maurice de Gallois du 23 octobre 1888, sous le rapport de sa nouveauté à cette date. Les recherches de M. Jeanmaire dans le livre à souches d'impression au rouleau de l'année 1887, ont permis de constater que ce procédé était employé à cette époque dans la maison Frères Kœchlin à l'exclusion de tout autre pour les enlevages sur tannin. Le rapport soumet quelques échantillons faits de la manière suivante : foularder au tannin, fixer en émétique, laver, sécher, imprimer l'enlevage à la soude, teindre ; lorsqu'on opère comme M. de Gallois, sans fixer préalablement en émétique, l'impression de l'enlevage ressort moins nette.

M. Stricker fait part que les recherches faites dans les souches d'impression de l'usine Schæffer et Cie, ont démontré que cet enlevage a été appliqué dans cette maison dès le commencement de 1888. — Le comité décide le classement du pli de M. de Gallois aux archives.

Le comité désigne MM. Grandmougin et Freyss pour donner avec les professeurs de l'Ecole de chimie leur appréciation sur les travaux de diplôme de quatrième année des élèves de l'Ecole de chimie.

Condensation de la dicétohydrindène avec amino-benzaldéhyde. — M. Nœlting, en commun avec M. Henri Blum, a étudié les produits de réaction de l'Indandione avec certains aldéhydes. Avec l'orthoamido-benzaldéhyde, il se forme, à la suite d'une condensation intérieure, une cétone quinoléïque de la formule $C^{16}H^9OAz$ et dont la constitution est

CO, H, C = C, C, Az

Les mêmes ont préparé aussi les *nitrohydrazones de l'aldéhyde diméthyl paramido-benzoïque.*

$$C^6H^4(AzO^2)AzHAz = CH.\ C^6H^4(AzCH^3)^2$$

Ce sont des colorants orangés, faiblement basiques, sans intérêt pratique.

―
LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-QUATRIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIV[e] — 1[re] PARTIE

Livraison 699 MARS **Année 1900**

FERDINAND TIEMANN

Par **M. E. Fischer.**

[F. Tiemann, dont nous avons récemment annoncé la mort, était, comme fut autrefois Hofmann, un grand ami du *Moniteur Scientifique*. Il ne cessait d'en faire l'éloge, et tenait à revoir les épreuves des traductions de ses travaux qui parurent dans ce journal.

Et cependant ses occupations étaient grandes, puisque, malgré ses recherches de laboratoire, il fut pendant quinze ans Rédacteur en chef des *Berichte*. — Voici en quels termes M. E. Fischer, après avoir exprimé la vive émotion que cette mort subite fait éprouver à tous les amis de Tiemann, retrace la vie et apprécie l'œuvre considérable de ce savant].

D[r] G. Q.

Johann Karl Friedrich Tiemann naquit le 10 juin 1848, à Rübeland, dans le Harz, où son père dirigeait une usine métallurgique appartenant à l'Etat. La famille s'était établie depuis des siècles dans le duché de Brunswick, et avait fourni au pays une série de fonctionnaires, pour la plupart dans les branches forestière et métallurgique.

L'enfant reçut sa première instruction par les soins d'un instituteur privé à Wilhelmshütte, près Seesen, où son père s'était fixé. Il était doué d'une vive compréhension et faisait preuve d'un grand amour du travail. Les jeux d'enfants n'avaient aucun charme pour lui. Il n'en usait que plus volontiers son ardeur juvénile en longues promenades à travers champs et forêts, dans les montagnes et les vallées poétiques du Harz, où la science et la fantaisie trouvent simultanément une riche nourriture.

Les travaux de l'usine métallurgique n'attiraient pas moins son attention, et il est permis de supposer que les premières impressions ainsi reçues ne furent pas sans influence sur sa vocation ultérieure. Il faut aussi noter le penchant manifesté par le jeune garçon à entrer dans des discussions philosophiques avec son père.

En 1859, l'usine fut vendue et la famille s'établit à Brunswick, où Tiemann, qui, sur le désir de son père, devait se consacrer au commerce, entra au lycée. Après y avoir terminé ses études, il entra dans le commerce d'un droguiste. A cette circonstance il fut redevable non seulement des connaissances fondamentales de la vie pratique qui lui furent plus tard réellement utiles dans ses entreprises industrielles, mais encore de l'amitié d'un homme qui, comme lui, sut acquérir, par une activité extraordinaire, une haute situation dans le monde industriel. Je parle du directeur de la Banque allemande, Rudolf Koch. Les deux jeunes gens utilisèrent leurs courts loisirs pour étudier ensemble les langues étrangères, et leur correspondance en langue étrangère devint bientôt tellement suivie, qu'elle provoqua même, de la part des autorités trop zélées, des soupçons d'espionnage.

L'apprenti droguiste n'était pas d'ailleurs couché sur des roses, et les sévères exigences du patron, compliquées bientôt d'une douloureuse maladie, ôtèrent au jeune homme toute envie de poursuivre cette carrière.

Après une longue hésitation, son père, qui n'avait que des moyens très restreints pour élever ses enfants, lui donna enfin, en 1866, l'autorisation d'étudier la chimie et la pharmacie dans le *Collegium Carolinum*, actuellement Institut Technologique, à Brunswick. Ici, Tiemann fit ses études sous la direction des professeurs Otto et F. Knapp, beau-frère de Liebig. Parmi ses ca-

marades, il se lia le plus avec W. Kubel, à l'amitié duquel il doit indirectement quelques-uns de ses résultats scientifiques les plus beaux.

Car ce fut Kubel qui l'incita à entreprendre des recherches sur la coniférine et sur l'analyse des eaux. Après avoir fait son service militaire et passé avec succès son examen de pharmacien de première classe, Tiemann quitta Brunswick pour poursuivre ses études de chimie à Berlin. Une chaude recommandation de F. Knapp pour A. W. Hofmann lui aplanit singulièrement le chemin. Avec une profonde reconnaissance, il rappelait plus tard l'accueil gracieux que lui fit le célèbre professeur berlinois et le charme puissant qu'exerça sur lui la personnalité de celui-ci.

Le jeune homme n'eût pu rencontrer de circonstances plus heureuses pour compléter son instruction scientifique. A la tête du laboratoire récemment créé se trouvait A. W. Hofmann, vieux dans sa gloire, mais jeune dans son ardeur au travail. Autour de lui se groupaient nombre de maîtres plus jeunes, tels que G. Krämer, A. Pinner, E. Sell, A. Bannow et C. Sarnen, qui suivaient l'exemple du grand savant.

Le nouvel élève n'hésita pas à prendre part au noble tournoi ; les faits ne tardèrent pas à le montrer. Déjà au bout de quelques mois, en janvier 1870, les « Berichte » publièrent son premier travail sur de nouveaux dérivés de la guanidine, travail dans lequel il décrivit la préparation de la naphtyldiphénylguanidine et de la naphlyltolylphénylguanidine par le procédé Hofmann, en partant de la sulfo-urée et des amines correspondantes. Cette publication fut bientôt suivie d'une autre, relatant la préparation de l'acide dinitrobenzoïque et de l'acide trinitrobenzoïque en partant des nitrotoluènes correspondants.

En même temps, son talent et son zèle furent tellement remarqués, que Hofmann le fit nommer, en 1870, son préparateur de cours. Mais il ne put entrer en fonction, car la guerre franco-allemande éclata et l'appela sous les drapeaux. D'abord en qualité d'adjudant, ensuite en qualité de lieutenant du régiment de ligne de Brunswick, il prit part à de nombreuses batailles et au siège de Paris. Sa bonne connaissance du français (1) le mit plus que les autres en contact avec la population, et, dans ses réminiscences ultérieures sur cette époque troublée, il laissa souvent voir, à côté de sentiments patriotiques, une sincère sympathie pour le pays ennemi terriblement éprouvé.

La fortune, qui le favorisa manifestement dans le cours de sa vie, lui resta fidèle également sur le champ de bataille. Epargné par les balles, il rentra dans son pays au mois de mai 1871. Mais sa santé semble avoir été éprouvée par les tribulations de la campagne, car, peu de temps après sa rentrée, il fut atteint d'un rhumatisme articulaire qui le retint longtemps au lit. On ne peut s'empêcher de penser que cette arthrite lui laissa les germes de la maladie de cœur à laquelle il succomba plus tard.

A peine rétabli, Tiemann reprit avec un zèle plus vif ses travaux scientifiques. L'occasion n'en manquait jamais au laboratoire de Hofmann. Pour se faire une idée de l'étonnante puissance de travail du maître, et de sa répercussion sur les élèves, il suffit de citer un passage du discours ému prononcé par Tiemann à la mémoire de Hofmann.

« Il avançait alors avec un zèle infatigable, et lorsqu'un sujet le préoccupait, les besoins corporels ne semblaient plus exister pour lui. L'interruption du travail pour le repas de midi était pour lui un gaspillage inutile de temps. Le temps consacré au sommeil était réduit au minimum. Même aux jeunes élèves, il n'était pas facile à cette époque d'emboîter le pas à Hofmann, et j'ose douter que l'invitation adressée quelquefois par le maître à ses assistants, à 2 ou 3 heures du matin, de prendre un verre de punch, pour terminer ensuite en se jouant le reste du travail, fût toujours acceptée avec une joie sans mélange ».

De tous ces élèves, nul ne vécut aussi intimement et aussi longtemps avec le maître, nul ne prit ses habitudes pour modèle autant que notre ami. Pour lui aussi ce fut une loi de consacrer entièrement au laboratoire les heures de la journée, pour rester ensuite fort tard dans la nuit devant sa table de travail. Ce n'est que par cette habitude que s'explique le travail intense que Tiemann pouvait fournir comme expérimentateur, écrivain et maître, comme rédacteur en chef et secrétaire de notre Société, comme conseil des autorités municipales et comme codirecteur de grandes entreprises industrielles.

De préparateur de cours, Tiemann devint bientôt assistant de laboratoire, et, dans cette fonction, il resta jusqu'à la mort de Hofmann, auquel il avait enlevé pendant les dernières années de sa vie tout le fardeau de la direction de l'Institut.

En même temps, il franchit successivement tous les grades académiques.

En 1878, il fut admis comme privat-docent ; quatre années plus tard, il fut nommé professeur extraordinaire et, en 1891, professeur ordinaire honoraire.

Au cours des fêtes de mariage de son ami Baumann à Heidelberg, il eut le bonheur de faire la

---

(1) Toutes les traductions des travaux de Tiemann, parues dans le *Moniteur Scientifique*, ont toujours été revues et corrigées par ce savant.

connaissance de la fille du philosophe Kuno Fischer, qu'il épousa en 1884. Le jeune ménage eut trois enfants, un garçon et deux filles, sur le bien-être moral et matériel desquels le père veillait avec un soin touchant. Suivant en cela la tradition de la famille de Hofmann, Tiemann se faisait un plaisir de pratiquer chez lui une large hospitalité, et, dans ces dernières années, sa belle maison de campagne de Wannsee devint pour les chimistes berlinois un centre de réunions amicales.

Les recherches scientifiques de Tiemann, dont les résultats consignés en 186 mémoires et notes furent publiés entièrement dans les *Berichte*, profitèrent pour la plupart à la chimie organique. Ce serait sortir des limites de ma tâche que de vouloir les analyser toutes. Qu'il me soit permis seulement d'en tirer les plus belles fleurs, et d'en tresser une modeste couronne à mon cher collègue, comme témoignage de reconnaissance pour les sept années d'amitié non troublée qui nous unissait.

Le nom de Tiemann acquit une notoriété, même au delà des cercles chimiques, par la préparation artificielle de la vanilline, qu'il découvrit en collaboration avec W. Haarmann, et transforma en procédé industriel.

En décomposant par les acides le glucoside contenu dans la sève des conifères, Kubel avait déjà constaté que le produit de la réaction dégageait l'odeur caractéristique de la vanille ; mais il fut réservé à Tiemann et Haarmann de découvrir le véhicule caractéristique de celle-ci. Dans un travail magistral, ils firent voir la transformation de la coniférine en la matière odorante de la vanille, et établirent avec toute la précision voulue la constitution de celle-ci. Ces recherches furent bientôt suivies de la synthèse totale de la vanilline en partant de l'acide protocatéchique, et d'une étude approfondie de tous les composés appartenant au groupe de la protocatéchine. Pour le côté synthétique de ces recherches, la formation, découverte par Reimer, des oxaldéhydes en partant du chloroforme et des phénools, de même que la réaction de Perkin, furent d'une grande utilité. L'obtention de la vanilline avec le guaïacol, la synthèse de l'acide férulique, de l'acide caféique, de l'umbelliférone et de l'aldéhyde gentisique furent les étapes rapides de ce travail étendu.

Celui-ci marchait de pair avec l'étude chimique de la coniférine, la préparation artificielle de nouveaux glucosides par des transformations heureusement choisies de la coniférine, de la glucovanilline et de l'hélicine, de même qu'avec l'étude, entreprise en collaboration avec Will et de nombreux élèves, d'autres glucosides naturels ou des produits de dédoublement de ceux-ci.

Bien que ces recherches fussent instituées principalement dans un but purement chimique, elles n'en laissent pas moins voir le vif intérêt que l'auteur portait aux questions de physiologie végétale, car des considérations sur la formation des produits étudiés dans les plantes accompagnent souvent la discussion des résultats chimiques.

Il doit à l'influence de son ami intime E. Baumann de s'être intéressé plus tard aux questions de chimie animale.

Le premier travail, dans ce domaine, entrepris en commun par les deux expérimentateurs, a trait à la constitution de l'acide indoxysulfurique découvert par Baumann et Brieger dans l'urine animale.

Cinq années plus tard, Tiemann publia ses recherches étendues sur la glucosamine. Par la transformation de la base en phénylglucosazone, on réussit à démontrer d'une manière concluante ses relations étroites avec le glucose, relations étroites que Ledderhose, qui avait découvert la glucosamine, chercha en vain. L'oxydation de la glucosamine par l'acide azotique conduisit à l'acide isosaccharique. Celui-ci valut bien des déboires à celui que le découvrit. Car, après avoir établi par un travail circonstancié la formule de constitution de cet acide, il fut plus tard obligé de changer cette formule après une comparaison avec les acides sacchariques synthétiques. Tiemann considéra en dernier lieu cet acide comme un dérivé de l'hydrofurfurane. Plus laborieuse encore fut l'étude ultérieure de la glucosamine à laquelle l'auteur de ces lignes prit aussi part, et qui dut être abandonnée avant que le but final, la configuration, fût élucidé.

Pour montrer les difficultés que l'on éprouvait dans ces recherches, rien qu'en raison de la nature désagréable de la matière première, il suffira de mentionner le fait qu'un restaurant berlinois très achalandé dut livrer, pendant des mois, la totalité de ses carapaces de homards pour la préparation de la glucosamine.

L'obligation de fournir aux élèves des thèmes convenables pour les thèses de doctorat force souvent le professeur à rechercher des réactions dont l'étude puisse être poursuivie sans grandes difficultés sur de nombreux exemples isolés. Pour faire face à cette obligation, nous voyons Tiemann, qui prenait un très vif intérêt à l'enseignement, s'arracher de temps à autre à ses études favorites sur les produits organiques naturels, pour se livrer à des recherches synthétiques moins compliquées. A cette catégorie de recherches appartiennent notamment ses expériences sur les transformations des nitrites. Le fait que les cyanhydrines sont facilement transformées par l'ammoniaque alcoolique en amidonitriles lui suggéra une nouvelle méthode pour la préparation d'amido-acides, méthode qui était analogue à la synthèse de l'alanine par Strecker, mais

qui était en même temps beaucoup plus générale, et pouvait notamment être employée dans la série aromatique.

En combinant les nitriles avec l'hydroxylamine, il montra que la formation, observée par Lossen, de l'isurétine en partant de l'acide cyanhydrique et de l'hydroxylamine, était une réaction générale, et il donna le nom d'amidoximes aux bases ainsi obtenues. L'action de celles-ci sur les chlorures d'acides, les aldéhydes et les acides cétoniques conduisit aux azoximes et aux hydrazoximes, qui se distinguaient par un groupe cyclique non encore observé jusqu'alors et composé de carbone, d'azote et d'oxygène.

Si les travaux que nous venons de passer rapidement en revue suffisent déjà, à eux seuls, pour assurer à notre ami une place honorable dans la science, ils sont encore de beaucoup surpassés, tant au point de vue de l'originalité des méthodes et des idées qu'au point de vue de la teneur des observations, par ses recherches dans le groupe des terpènes et du camphre, qui couronnent l'œuvre de sa vie.

La longue série de travaux relatifs à cette question commence en 1893. Mais les expériences remontent à une époque antérieure, où la chimie des terpènes était beaucoup moins claire qu'aujourd'hui. Comme Tiemann le racontait souvent à ses amis, les recherches sur l'irone et la synthèse de l'ionone, exécutées en collaboration avec C. de Laire et P. Krüger, exigèrent non moins de sept années de travail soutenu, et quiconque connaît les difficultés qu'offrent les recherches dans un domaine aussi peu connu ne trouvera pas cette période de temps trop longue.

Aucun chapitre de la chimie organique n'a été étudié pendant ces dix dernières années avec plus d'ardeur et par un si grand nombre d'excellents observateurs que le groupe des terpènes. Mais, en revanche, nulle part ailleurs les formules et les théories ne changèrent aussi rapidement et fréquemment que dans cette branche de la chimie organique.

Comme, aujourd'hui encore, les questions sont vivement discutées, il est à peine possible à ceux qui n'étudient pas spécialement cette branche de se faire une idée exacte de l'état actuel des théories et de mesurer les mérites des expérimentateurs isolés. L'auteur de ces lignes est donc heureux de pouvoir se dispenser de son jugement personnel, puisque sur sa demande, M. A. von Bæyer, l'un des meilleurs connaisseurs de la chimie des terpènes, a eu la bonté de caractériser comme suit l'œuvre de Tiemann dans ce domaine :

« Les travaux de Tiemann s'étendent aux quatre groupes principaux de la chimie des terpènes : groupe du limonène, groupe du pinène, groupe du camphre et groupe du citral.

« Dans la chimie du pinène et du camphre, il élargit nos connaissances par une série de nouveaux dérivés et de produits de décomposition, mais il ne lui fut pas donné d'élucider complètement ce chapitre extrêmement difficile de la chimie organique.

« Ses recherches dans la série du citral culminent dans la synthèse de l'ionone, qui a une si grande valeur comme parfum. Mais cette découverte, qui a aussi son importance industrielle, n'est pas l'effet d'un hasard : elle constitue le fruit d'une longue et pénible étude du parfum contenu dans la racine d'iris, l'irone. Ses efforts en vue de préparer synthétiquement ce parfum en partant du citral furent couronnés de succès, en tant que Tiemann réussit à obtenir, non pas l'irone elle-même, mais une substance analogue, l'ionone, qui possède un arome très fin, Les formules que Tiemann avait assignées à l'ionone, ainsi qu'à l'hydrocarbure qui en dérive, l'ionène, furent plus tard pleinement confirmées par Baeyer et Williger, qui arrivèrent à démontrer, par une voie tout à fait différente, la condensation cyclique à laquelle Tiemann avait attribué la formation de l'ionone et de l'ionène.

« Bien que, en raison de leur portée pratique, ces travaux de Tiemann soient les plus connus, ils sont de beaucoup dépassés, au point de vue de leur influence sur le progrès de la science, par ses recherches sur le groupe du limonène. Ce groupe fut principalement étudié par Wallach, et, pour ma part, je contribuai aussi un peu à élucider son histoire. Mais, comme il arrive souvent dans l'histoire de la science, nous ne pouvions nous décider à accepter la théorie de Georges Wagner, — construite plutôt sur des bases spéculatives, et qui se trouve être vraie, — parce que nous connaissions trop de détails et attachions une trop grande importance à quelques faits non encore expliqués, et qui semblaient être en contradiction avec cette théorie. Or, dans un travail magistral exécuté en collaboration avec Semmler, Tiemann se déclara partisan de cette théorie, et apporta à l'appui de celle-ci une série de preuves expérimentales tellement décisives, que toute contestation devint impossible.

« Depuis ce travail de Tiemann, l'étude chimique du groupe du limonène, qui comprend la terpine, le terpinéol, la carvone, le cinéol, etc., doit être considérée comme close, et appartient dorénavant aux chapitres connus de la chimie organique ».

La vanilline et l'ionone étant devenues de nos jours des articles de commerce, il est inutile d'insister sur le fait que les recherches scientifiques de Tiemann profitèrent grandement à l'in-

dustrie des parfums. Ce qui est moins connu, c'est la part active qu'il prit à l'élaboration des méthodes techniques, et même à l'organisation pratique des nouvelles fabrications.

Immédiatement après la préparation artificielle de la vanilline, en partant de la coniférine, M. le docteur Haarmann construisit, en 1874, une usine à Holzminden, pour l'utilisation pratique de cette découverte, et cette fabrique existe encore sous la raison sociale Haarmann et Reimer. Tiemann fut chimiste conseil de cette fabrique, et entra plus tard dans les mêmes rapports avec la maison de Laire et Cie, à Paris. C'est à ces deux maisons que revient le mérite d'avoir étendu à plus d'une dizaine de produits l'industrie des parfums qui, jusqu'en 1874, ne comprenait que l'essence de mirbane (nitrobenzine) et les « éthers de fruits ». Toutefois, dans ce succès, la vanilline et l'ionone eurent la part du lion. Mais, même avec ces parfums, la réussite ne vint qu'à la suite de grands sacrifices.

Ce fut surtout le cas pour la vanilline. Tant qu'elle devait être préparée en partant de la coniférine, pour l'extraction de laquelle le duc de Cobourg-Gotha avait libéralement mis un bois de sapins à la disposition de la fabrique Haarmann, le prix de revient était tellement élevé et la vente tellement faible, que la fabrication n'était pas rémunératrice. Un changement favorable ne se produisit qu'après l'introduction du procédé de l'eugénol. Mais, même alors, les préjugés des consommateurs contre les produits artificiels firent pendant longtemps obstacle à la fabrication.

Avec l'ionone, on n'éprouva pas les mêmes difficultés, car ce produit précieux fut adopté volontiers par les parfumeurs. Néanmoins, cette rose ne fut pas non plus sans épines. Il fallut d'ennuyeux procès de brevets, avec le concours extraordinaire d'experts et d'hommes compétents, pour protéger les droits de l'inventeur contre différentes revendications. Les amis de Tiemann n'entendirent que trop souvent ses plaintes amères sur les pertes de temps que lui imposaient toutes ces discussions.

La préférence marquée de Tiemann pour la chimie organique n'allait pas chez lui, comme c'est souvent le cas, jusqu'au mépris des études de chimie inorganique. Le fait qu'il s'occupa pendant de longues années de l'analyse des eaux montre qu'il resta fidèle à la chimie analytique. La première impulsion vers ces travaux fut, pour Tiemann, le remaniement d'un petit manuel d'analyse des eaux, publié en 1866 par son ami Kubel. La nouvelle édition parut en 1874, et devint quinze années plus tard un grand traité d'analyse chimique et bactériologique des eaux, publié par Tiemann et Gartner. En raison de la critique approfondie des méthodes d'analyse, cet ouvrage est depuis longtemps considéré comme le guide indispensable dans tous les travaux de cette catégorie.

Comme praticien éprouvé dans l'analyse des eaux, Tiemann fut souvent appelé à coopérer à la solution de questions d'hygiène. Il en eut souvent l'occasion en qualité de chimiste conseil des autorités militaires et de la municipalité de Berlin.

Les relations qu'il noua à cette occasion avec l'inspecteur d'hygiène, Dr C. Preusse, se transformèrent bientôt en une étroite amitié, et profitèrent à la science sous forme de deux travaux faits en collaboration sur le dosage de l'oxygène et sur la recherche des substances organiques dans l'eau.

Le tableau de l'œuvre de Tiemann ne serait pas complet, si nous ne parlions pas de sa fructueuse activité dans le domaine de l'enseignement. Comme assistant [1] au laboratoire de Hofmann, il travailla pendant vingt années à inculquer la chimie à des centaines d'étudiants, et les nombreux mémoires de ses élèves publiés dans les « Berichte » témoignent de l'intensité du travail scientifique qui s'accomplissait sous l'impulsion de Tiemann.

Après la mort de Hofmann, il quitta les fonctions d'assistant de laboratoire, parce que les entreprises industrielles auxquelles il était intéressé lui prenaient de plus en plus de temps. Mais il resta fidèle à l'Institut, où il était toujours l'hôte accueilli avec joie.

Depuis son admission au professorat, il fit régulièrement des cours sur les branches les plus variées de notre science, et son amour de l'enseignement fut tellement grand, que l'intervention énergique des médecins fut nécessaire, au commencement de ce semestre d'hiver, pour le faire renoncer à son cours.

La belle activité que Tiemann déploya au profit de notre Société était intimement liée, au point de vue du temps et du lieu, à son travail de laboratoire. Les bureaux de notre Société ne sont autre chose que l'appartement affecté au premier assistant du laboratoire, que Tiemann et, plus tard, Gabriel abandonnèrent à la Société. C'est là que, pendant vingt ans, se formèrent les *Berichte*, notre bien précieux, dans un labeur continu. C'est là que, pendant quinze années sans interruption, Tiemann utilisa chaque heure libre pour diriger cette publication avec un soin consciencieux, avec autorité, et dans une stricte impartialité. Quiconque a quelque connaissance de ces choses, quiconque se rend compte des difficultés que l'on éprouve à apaiser les susceptibilités nées d'une polémique scientifique quelquefois trop vive, ou à adoucir la rancune des auteurs refusés, souscrira volontiers aux belles paroles adressées par notre président à Tiemann, au moment où celui-ci allait quitter les fonctions de rédacteur en chef.

(1) La fonction d'assistant (Unterrichts-Assistent) correspond à celle de chef de travaux pratiques.

L'année présente nous aurait fourni l'occasion d'une fête analogue. En 1900, nous aurions fêté le 25e anniversaire de la nomination de Tiemann aux fonctions de secrétaire de notre Société. En cette qualité aussi, il lui fut donné de rendre de grands services. La rédaction des procès-verbaux des séances de la société et du bureau, les relations avec la librairie et l'imprimerie, avec le gouvernement et les autorités municipales, la vaste correspondance avec les membres étrangers ou les corporations, la nouvelle organisation donnée à la Société il y a trois ans, la fondation de la maison Hofmann, tout cela fut confié à ses soins, et toutes les fois qu'il s'agissait de régler des affaires désagréables ou de remplir des obligations pénibles, nul plus que lui n'était prêt à sacrifier son temps et ses forces.

Ses succès montrent suffisamment que sa parfaite connaissance des choses de la vie pratique, la facilité avec laquelle il maniait la parole et la plume, et sa familiarité avec les langues étrangères, lui furent d'une grande utilité.

Une activité aussi variée que celle déployée par notre ami d'année en année pouvait faire naître chez lui une tendance à se multiplier et à devenir superficiel. Ce qui l'en préserva, ce fut la conscience et le soin méticuleux, dans les choses petites et grandes, qu'il apportait aux affaires, et qui se manifestaient jusque dans sa belle écriture et dans sa mise très soignée.

A ces qualités se joignaient le sang-froid et, malgré toute son énergie qui pouvait aller jusqu'au mépris de ses propres intérêts, une grande circonspection dans le règlement des affaires graves. C'est ainsi qu'il devait toujours faire un effort sur lui-même pour procéder à la publication de ses observations scientifiques, A ses collaborateurs impatients qui le pressaient, il avait l'habitude de répondre qu'il en était des mémoires scientifiques comme des vins : les uns et les autres deviendraient plus mûrs et plus fins en vieillissant.

Enfant convaincu de notre époque qui progresse si rapidement, Tiemann n'en manifestait pas moins une grande affection à sa patrie, à ses amis, et même jusqu'aux petites habitudes de l'esprit conservateur de son pays natal.

Envers les étrangers, il était toujours avenant et aimable. Cependant, lorsqu'il se croyait lésé, ou que d'autres intérêts importants étaient en jeu, le vieux sang saxon pouvait chez lui entrer en ébullition, et se manifester par des actes rapides et vigoureux. Il ne fuyait pas les jouissances de la vie sociale, mais il leur préférait de beaucoup les exercices physiques, comme la natation, l'équitation et les excursions à pied. L'amour des voyages lui fit connaître la plupart des pays d'Europe. Dans ces voyages, il éprouvait un plaisir particulier à rendre visite à ses collègues, et à affermir par une connaissance personnelle les relations multiples qu'il avait dû nouer comme rédacteur en chef des « Berichte ».

Mais la suprême loi de sa vie, ce fut le travail. « Sans le travail, la vie n'aurait aucune valeur pour moi », disait-il souvent. Il n'en souffrit que plus cruellement lors de la première attaque grave de maladie de cœur, qui se produisit au mois de juillet dernier, à son retour d'un voyage à Londres. L'obligation de rester étendu pendant des semaines, dans un repos absolu, fut pour lui une dure épreuve.

Cependant, la force de résistance du corps vainquit encore une fois. La joie de vivre et l'énergie revinrent. Une cure heureuse aux eaux de Nauheim fit le reste, et, lorsqu'au mois d'octobre, il partit à Meran pour compléter sa cure, nous espérions le revoir bientôt en bonne santé. Une caisse pleine de livres et de manuscrits lui fut envoyée, car le convalescent avait manifesté le vif désir d'utiliser son loisir dans la belle vallée tyrolienne, pour rendre un dernier hommage à son vénéré maître Hofmann, en rédigeant sa biographie. Le travail de la convalescence semblait avancer rapidement. Toutes les lettres écrites par Tiemann à sa famille et à ses amis, dénotaient l'ancienne vigueur et une ardeur nouvelle. On faisait des préparatifs pour son retour, lorsque, le 14 novembre, sans cause apparente et d'une manière tout à fait inattendue, se produisit une nouvelle attaque qui fut mortelle. Entre les bras de sa femme, Tiemann s'éteignit rapidement et sans une plainte.

Il lui a été donné de vivre une vie riche en nobles aspirations et en succès brillants, riche en bonheur et en amitiés fidèles.

Aussi, ne le plaignons pas.

Mais le souvenir ému de l'action bienfaisante de Tiemann nous fait involontairement souhaiter que notre Société ne manque jamais d'hommes qui, fidèles à son exemple, sachent la conduire avec sagesse et avec vigueur.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1).

La *Fabrique de produits chimiques, ci-devant Sandoz, à Bâle,* a introduit, sous le nom de *couleurs chloramines,* quelques matières colorantes pour la teinture directe du coton, donnant des nuances *bleu-gris, bleu-verdâtre* et *bleu-noir.* Ce sont : le *vert de chloramine B,* les *bleus de chloramine* 3 *G* et *H W* et le *noir de chloramine N.* Ces matières colorantes se fixent sur le coton en teignant une heure à 80–100° en bain additionné de 20 à 25 % de sel de Glauber ou de sel marin et de carbonate de soude. Elles sont également destinées à la teinture de la mi-laine et de la mi-soie ; pour ce dernier tissu on teint une heure à 80–90° en bain renfermant par litre 3 grammes de savon de Marseille, 6 grammes de sel de Glauber cristallisé, 3 grammes de phosphate de sodium et 1 1/2 gr. d'acide acétique concentré.

Un autre produit de cette maison, le *brun Thional B.* est aussi recommandé pour la teinture directe du coton. Il fournit, soit seul, soit en mélange avec la chrysoïdine, le brun Bismark, la safranine ou encore le bleu méthylène, des nuances brunes de divers tons. Pour 100 kilogrammes de coton, on teint en bain renfermant, pour 1500 litres d'eau bouillante, 2,5 kil. de soude Solvay et 50 kilogrammes de sel marin. On recommande d'employer, pour la teinture, des récipients en bois ou en fer et d'éviter le cuivre ; afin que le bain ne se dilue pas trop il est bon de chauffer par la vapeur indirecte. Les nuances obtenues avec le *brun de Thional B* sont solides au savonnage, elles résistent bien à la lumière, aux acides et aux alcalis, mais peu à l'action du chlore. Cette matière colorante constitue un excellent mordant pour les couleurs basiques et rendra par conséquent des services pour la teinture en mélange avec ces colorants.

Les *Farbenfabriken vorm. Friedr-Bayer et C°* présentent comme de coutume un grand nombre de couleurs, quelques-unes nouvelles ou complétant des séries déjà commencées. Si nous prenons d'abord les matières colorantes destinées à la teinture de la laine, nous trouvons, parmi les rouges, un *rouge d'alizarine en poudre PS* qui se fixe comme les marques plus anciennes W et SB en un ou deux bains sur laine mordancée à l'alumine ou au chrome. La nuance sur alumine est rouge-jaune, sur chrome violet-brun ; cette couleur résisterait mieux au foulon que la marque W.

En fait de matières colorantes bleues pour laine, nous avons à signaler les *bleus pour laine N extra et R extra,* le *bleu marine Victoria,* le *bleu Fram G.*

Le *bleu pour laine N extra* est une couleur homogène qui donne des nuances extrêmement claires et vives, il égalise très bien et possède une bonne solidité aux alcalis et à la lumière ; les fabricants en recommandent l'emploi pour des nuances brillantes, bleu pur, ainsi que pour les nuances mode pour étoffes de dames. Combiné avec les *violets acides* 4 *B et* 3 *B extra,* il donne des tons bleu-marine. On teint en bain neutre bouillant en présence de sel de Glauber.

La marque *R extra* donne une nuance plus rouge et constitue une très bonne couleur pour mi-laine. Le *bleu marine Victoria* est une couleur acide donnant avec 6 % de colorant, 10 % de sel de Glauber et 5 % d'acide sulfurique, un bleu marine fort beau et bien nourri ; on teint une heure au bouillon.

Le *bleu Fram G* enfin, auquel nous souhaitons de faire parler autant de lui que son parrain, est aussi destiné à la teinture de la laine ; mélangé au *noir acide de naphtalène* 4 *B* dont nous parlerons plus loin, il donne un bleu marine, et, mélangé au bois de campêche, il fournit en un seul bain un ton bleu-foncé ; sa résistance à la lumère tient le milieu entre celle du *violet acide* et des *indulines,* la solidité au foulon des teintures acides est moyenne, elle est meilleure si l'on teint sur laine chromée ou si l'on traite au bichromate après teinture. Le *bleu Fram G* est spécialement recommandé pour la teinture de la laine mordancée au chrome.

Parmi les bruns, nous signalerons le *brun diamant* 3 *R* et le *brun anthracène acide R.* Le premier se fixe sur laine en un seul bain additionné d'acide acétique, puis d'acide sulfurique ; il fournit un ton brun-violet comme celui qu'on obtient jusqu'ici en nuançant le brun d'anthracène au moyen du rouge d'alizarine ; ces nuances résistent bien à la lumière et au foulon. Le *brun anthracène acide R* est un substitut du *brun anthracène,* il est destiné, suivant les fabricants, à jouer un rôle important dans la teinture en nuances solides. On teint sur bain additionné de 20 % de sel de Glauber et de 2 % d'acide sulfurique, puis on passe au bichromate pendant une demi-heure au bouillon.

Le *noir acide de naphtalène* 4 B s'emploie directement en bain additionné d'acide sulfurique,

(1) Voir *Moniteur Scientifique,* 1899, p. 705.

il égalise bien et pénètre remarquablement les tissus ; on le recommande pour la teinture, en pièce, des draps de confection, du feutre et des chapeaux.

Les *noirs de phénylamine T et 4 B* sont spécialement destinés à la teinture de la laine en pièce.

Parmi les couleurs destinées à la teinture du coton introduites ces derniers mois par les *Farbenfabriken vorm. Friedr-Bayer et C°*, nous avons à parler entre autres du *jaune* et du *violet de chloramine*. Le *jaune de chloramine GG* est une nouvelle matière colorante de benzidine très soluble, égalisant bien et résistant aux alcalis, aux acides, au chlore et à l'action de la chaleur ; elle possède une nuance jaune plus pure que l'ancienne marque M et se prête bien aussi à la teinture de la mi-laine et de la mi-soie. Le *violet de chloramine R* résiste particulièrement bien à l'action du chlore comme les autres couleurs de chloramine et se prête aussi bien à la teinture de la mi-soie.

La demande, toujours grande, en rouges pour coton solides aux acides, a engagé les Farbenfabriken à préparer une série de colorants pour coton, fournissant toute un échelle de nuances rouges, de l'écarlate au cardinal ; ce sont les *rouges Trona GG, 3 B, 7 B*, et le *violet Trona B*. On fixe ces matières colorantes sur coton en présence de lessive de soude et de sel marin. Les nuances qu'elles fournissent sont solides envers les acides minéraux ou organiques et se distinguent en outre par une grande clarté, spécialement sur coton mercerisé.

Le *brun jaune katigène* GG tire bien et fournit des nuances égales dans les tons cachous qui possèdent une très bonne résistance aux acides, au lavage et au foulon. Cette matière colorante, qui se dissout facilement dans l'eau additionnée d'une égale quantité de sulfure de sodium, se fixe directement sur coton en bain bouillant additionné de 25 à 50 °/₀ de sel marin.

Le *noir Pluton* BS complète la série des noirs directs du même nom dont nous avons déjà parlé dans nos précédentes revues.

Les *Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning* ont entrepris la fabrication de la *tartrazine O* et du *jaune de quinoline O* dont les emplois sont connus. Ils ont en outre récemment introduit sous le nom de *flavazine S* une nouvelle couleur jaune acide qui partage avec la tartrazine la très bonne solidité à la lumière, aux alcalis, au soufre et à l'acide ; elle est un peu plus solide au lavage que cette dernière dont elle surpasse considérablement le pouvoir d'égalisation ; la flavazine S est spécialement indiquée pour la teinture sur pièce, ainsi que pour celle des fils à tricoter, pour tapis et fantaisie.

On teint en bain acide aditionné de sulfate de soude et d'acide sulfurique, ou de bisulfate de soude ; il est nécessaire de teindre dans des bacs en bois, le cuivre ternissant la nuance.

Les *Farbwerke Höchst* ont trouvé un nouveau chromotrope pour bleu, le *chromotrope F4B* destiné à la teinture grand teint de la laine en bourre, peignée, filée et des tissus confection ; la couleur développée au chrome, selon le procédé breveté des fabricants, est solide au foulon, au lavage, à l'eau bouillante, au décatissage humide, à la carbonisation et à la lumière. Pour 100 kilogrammes de marchandise, on garnit le bain avec 20 kilogrammes de sulfate de soude, 4 kilogrammes (si l'eau est très calcaire, jusqu'à 6 kilogrammes) d'acide sulfurique et la quantité nécessaire de chromotrope F4B. On entre la marchandise à 40°, on monte en une demi-heure au bouillon et on maintient cette température pendant 1 à 1 heure et demie, puis on refroidit un peu le bain et on ajoute autant de bichromate de potasse qu'on avait employé de colorant. On ajoute encore 3 kilogrammes d'acide sulfurique et 3 à 4 kilogrammes d'acide lactique technique si l'on veut obtenir une solidité à toute épreuve au foulon et à l'eau, au point de vue du dégorgeage ; enfin on développe la nuance par un bouillon de 3/4 à 1 heure. On teint du reste avec le chromotrope F4B exactement comme avec le chromotrope FB.

Le *noir cuivre S* se teint sur bain acide. On garnit le bain de teinture avec 30 °/₀ de sulfate de soude et 4 °/₀ d'acide sulfurique ou avec 10 °/₀ de bisulfate de soude et 20 °/₀ de sulfate de soude, ainsi qu'avec 2 1/2 à 5 °/₀ de noir cuivre S. On entre à 30–40°, on fait bouillir et on maintient l'ébullition pendant une heure. On ajoute ensuite 3 °/₀ de sulfate de cuivre et on développe la nuance par un bouillon d'environ une demi-heure. On peut cependant, pour la plupart des marchandises, ajouter le sulfate de cuivre avant teinture ; la nuance devient dans ce cas un peu plus terne et la teinture tend un peu plus à piquer. La pénétration et l'unisson du noir cuivre S sont bonnes, même pour étoffes serrées et dures. Ce noir résiste d'une manière satisfaisante à l'influence des alcalis, il est très solide à la lumière.

Le *bleu cuivre B* se teint d'une manière analogue ; les fabricants le recommandent pour la production de tons bleu-foncé, très solides à la lumière, sur pièces de toutes sortes, notamment pour les confections pour hommes ainsi que pour la teinture des laines à tricoter et à tisser n'exigeant pas un degré trop élevé de solidité au foulon.

Le *bleu dianile foncé R breveté*, de la même maison, est un nouveau colorant direct pour coton ; il se distingue des autres couleurs du même genre en ce qu'il donne une nuance tout à fait nourrie ; il est doué d'une solidité supérieure au lavage, au foulon, à la lumière et à l'acide.

Par diazotage et développement à la soude on obtient une nuance un peu plus terne, tandis que par développement au β–naphtol elle devient plus vive et plus verte ; le développement au rouge azophore produit un gris ardoise. Le bleu dianile foncé R s'approprie fort bien, soit développé ou en teinture directe, au remontage avec des couleurs basiques, telles que le bleu Janus, le bleu méthylène et marine ainsi qu'au nuançage de noirs ; il peut être avantageusement employé aussi bien pour la teinture du coton, etc., en bourre, en bobines et en canettes que pour celle des fils en écheveaux, chaînes et pièces, tricotages, bas, etc. Pour 100 kilogrammes de marchandise on teint une heure à une heure et demie en bain bouillant, renfermant 2 à 3 kilogrammes de bleu, 4 à 5 kilogrammes de lessive de soude à 40° B°, 10 à 15 kilogrammes de sel marin ou de sulfate de soude. On rince, on acidule au besoin, on développe et on remonte.

Parmi les carnets d'échantillons récemment remis à leur clientèle par les Farbwerke Höchst, nous signalerons, comme pouvant intéresser les spécialistes, celui qui renferme les *couleurs dianile sur bourre de coton* avec un grand nombre de nuances, puis celui des *colorants et mordants sur laine*, soit pris individuellement, soit en mélanges. On consultera aussi avec intérêt les petits carnets destinés à faire ressortir les nuances lilas et héliotrope aussi solides que possible au lavage et à la lumière, que l'on peut obtenir sur coton, avec l'*héliotrope-méthylène O*, ainsi que les nuances bleu marine obtenues sur fil de laine et tissu de confection avec le *bleu de naphtalène B*, seul ou mélangé au *violet Victoria 4 BS* et à la *tartrazine O*.

La *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* a cherché à fabriquer un colorant vert pour la teinture de la laine grand teint, colorant que l'on voudrait d'un vert vif et remplissant les conditions de solidité voulues pour les articles foulés ; le *vert foulon brillant B* qu'elle présente pour remplir ces desiderata ne suffit pas encore aux exigences les plus rigoureuses, cependant il possède un degré de résistance au foulon et à la lumière tel, que les fabricants croient pouvoir le recommander pour bon nombre d'emplois. Ce vert est appelé à rendre des services, surtout pour le nuançage et l'avivage des teintes obtenues avec les couleurs d'alizarine ou d'anthracène, ainsi que pour la teinture des verts et vert bleu vifs, tels qu'ils sont actuellement à la mode dans les articles foulés. Le nouveau vert pourra aussi être employé pour la teinture de la laine peignée à cause de sa solidité à l'eau. On peut teindre avec ce produit directement en bain acide, ou sur laine mordancée au chrome, ainsi qu'avec chromatage après teinture. C'est ce dernier procédé qui donne la meilleure solidité au foulon.

Une autre matière colorante verte, le *vert Cyanol B*, est aussi destiné à la teinture de la laine et recommandé comme unissant très bien. Ses qualités de solidité sont semblables à celles du cyanol extra ; la résistance aux alcalis est bonne, cependant la nuance du vert cyanol B bleuit légèrement sous l'influence directe des alcalis ; aussitôt que ces derniers sont éliminés par un lavage, la nuance primitive revient immédiatement.

La résistance au décatissage et la solidité au soufre sont très bonnes, de même que la résistance au frottement. Dans les tissus fantaisie renfermant des fils de coton, ces derniers restent intacts. Dans les tissus mélangés laine et soie, le vert cyanol B monte uniformément sur les deux fibres.

Les *noirs Diaminéral 6 B et 3 B* sont deux nouveaux colorants directs pour coton que l'on teint avec addition de 2 % de carbonate de soude et 20 % de sulfate de soude. Après teinture on traite avec 2 % de bichromate de potasse, 2 % de sulfate de cuivre et 1 % d'acide acétique. Au lieu d'employer le bichromate de potasse et le sulfate de cuivre en mélange, on peut également traiter avec chacun de ces deux sels à raison de 3 % ; le traitement avec sulfate de cuivre seul est recommandé, surtout pour la pièce. Les *noirs diaminéral 6 B et 3 B* conviennent pour la teinture en noir bleu et en noir noir sur coton en flottes, en bourre et en pièces, ils se distinguent surtout par leur reflet bleu intense. Sur tissus mercerisés, ces produits donnent également d'excellents résultats. Les qualités principales que font ressortir les fabricants sont la solidité au lavage, aux acides, au fer chaud, ainsi que la solubilité.

Un autre noir, le *noir β-Diamine B* est destiné à être diazoté sur la fibre pour être ensuite développé au β-naphtol, à l'α-naphtol, à la résorcine, ou à l'éther naphtylamine N.

Pour ne pas quitter les noirs, citons encore le *noir oxydiamine E. V. N*, destiné à la teinture en bain froid ou tiède, du coton contenu dans les tissus mi-laine, après teinture de la laine en bain acide avec le noir naphtol ou le noir naphtylamine. Le coton, teint à froid ou à tiède avec le noir oxydiamine E. V. N, a déjà une très bonne solidité au frottement et à la lumière ; il suffit, pour le rendre également solide à l'eau, de passer le tissu après teinture dans un bain froid contenant 1 % du poids du tissu d'acide chlorhydrique et de sécher.

Un autre colorant de la série des oxydiamines est le *rouge oxydiamine S* qu'on emploie sur coton en teignant pour les nuances claires avec addition de 1/2 % de carbonate de soude et de 10 % de sulfate de soude et pour les nuances foncées avec 1/2 % de carbonate de soude et 20 à 30 % de sulfate de soude. Le coton ainsi teint résiste bien aux acides ; au repassage, la nuance jaunit légèrement au moment du contact du fer chaud, mais elle revient rapidement.

On emploie aussi le rouge oxydiamine S pour la teinture de la mi-soie en teignant avec addition de savon, de carbonate, de phosphate et de sulfate de soude ; ce colorant tire beaucoup plus facilement sur le coton que sur la soie.

La Manufacture Lyonnaise recommande aussi quelques-unes de ses couleurs diamine pour la teinture du papier. Les *roses Diamine*, par exemple, sont destinés, d'après les fabricants, à remplacer la safranine lorsqu'il s'agit d'obtenir des colorations solides à l'action de l'air et de la lumière. Jusqu'à 1/2 à 1 °/₀ de colorant, les *roses diamine* sont entièrement fixés sur la pâte à papier sans l'intervention d'aucun mordant ; pour les teintes plus foncées on peut employer indistinctement le sulfate d'alumine ou le sel marin ; les *roses diamine* se fixent indifféremment sur pâte neutre ou légèrement acide. Les *bleus Diamine* donnent sur papier des nuances qui, fixées par addition de sulfate de cuivre, ne montrent aucun changement après une exposition à la lumière, même de plusieurs semaines. On applique ces couleurs sur pâte à papier avec addition de 10 °/₀ de sel marin du poids de la pâte sèche. Pour les teintes avec addition de sulfate de cuivre on opère comme suit : lorsque le colorant est épuisé, on ajoute à la pâte le sulfate de cuivre (environ la moitié de la quantité du colorant employé), et autant d'acide acétique, puis on laisse tourner encore pendant 20 minutes environ. Les fabricants recommandent spécialement cette addition d'acide acétique pour les nuances au sulfate de cuivre, parce que les bleus ainsi obtenus sont plus vifs que ceux obtenus sans addition d'acide.

Signalons encore de la *Manufacture Lyonnaise* deux couleurs pour laques, le *vert pour laques BW* et le *bleu pour laques CB*.

Le *vert pour laques* est très soluble ; on le précipite soit avec du chlorure de baryum et du sulfate de soude, soit avec du carbonate de soude, du chlorure de baryum et du sulfate d'alumine, soit, enfin, avec l'acétate de plomb basique. Comme il se laisse précipiter de beaucoup de façons différentes, le vert pour laques BW convient également très bien pour être employé en combinaison avec les verts acides, le cyanol FF, le bleu pour laques CB et le jaune de Chine B.

Le *bleu pour laques CB* se précipite avec l'acétate de plomb basique ; il est un peu plus rougeâtre et légèrement moins vif que le *cyanol extra* sur lequel il a, tout en possédant le même degré de résistance à la lumière, l'avantage d'être insensible aux alcalis, ce qui permet de l'employer pour la fabrication de laques solides à la chaux pour papiers peints. Le *cyanol FF*, recommandé aussi pour les laques, s'emploie en le dissolvant avec la moitié de son poids d'aluminate de soude et précipitant sur un véhicule quelconque avec l'acétate de plomb basique.

Nous avons encore à signaler un certain nombre de carnets d'échantillon et de brochures que la Manufacture Lyonnaise a soumis à sa clientèle, depuis la publication de notre dernière Revue. La *teinture des tissus mélangés laine et soie* fait l'objet d'un petit traité à l'usage des teinturiers ; ils y trouveront tous les renseignements voulus concernant l'emploi des couleurs de la Manufacture Lyonnaise pour la teinture de la laine et de la soie à la même nuance (article uni), ainsi que pour la teinture en doubles teintes. De nombreux échantillons fort bien présentés illustrent cette jolie publication. Une autre brochure renferme la description d'un *nouveau procédé pour obtenir des doubles teintes et des effets de crêpon sur tissus de laine pure*, description qui est accompagnée d'un grand nombre d'échantillons. La *teinture des noirs immédiats V extra et G extra* fait aussi l'objet d'une brochure. Notons encore les carnets d'échantillons renfermant les *couleurs Lanacyl* sur drap militaire, et sur drap renaissance, le *cyanol HL*, et enfin les *teintures sur chapeaux de laine et poils* ; ces cartes, qui peuvent intéresser les spécialistes renferment, en même temps que les échantillons teints, le mode d'emploi et les proportions des diverses couleurs à consommer pour obtenir telle ou telle nuance.

Nom commercial	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique	Solution aqueuse additionnée de lessive de soude	Solution aqueuse additionnée de carbonate de soude	Solution dans l'acide sulfurique concentré
Noir Pluton FR	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et Cᵒ	Poudre noire	Violet sale, peu soluble	Bleuit, puis précipite	Bleuit, puis précipite	Bleuit	Bleu
BS extra	»	Poudre noire	Violet sale peu soluble	Précipite complètement	Bleuit	Pas de changement	Bleu
Brun jaune Katigène GG	»	En morceaux bruns	Brun, puis se décolore	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement	Pas de changement	Brun
Alizarine-Héliotrope BB en pâte	»	Pâte violette	Violet rouge	Bleuit, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement	Violet rouge

Nom commercial	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	Solution dans l'acide sulfurique concentré
Alizarine cyanine WRN en pâte	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et Cº	Pâte brune	»	Brunit, puis précipite	Bleuit, puis précipite	Bleuit	Violet bleu
Alizarine saphirol SE	»	Poudre noire	Violet bleu	Rougit et décolore, puis précipite	Bleuit, puis précipite	Pas de changement	Jaune verdâtre
Alizarine brillante 5R	»	Poudre brune	Violet rouge	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement	Bleu
RR	»	Poudre noire	Violet bleu	Rougit et décolore	Rougit	Rougit légèrement	Bleu vert
Noir Diamine FR	»	»	Violet rouge peu soluble	Pas de changement, précipite	Bleuit	Solution	Vert
Benzo brun nitrol B	»	Poudre brune	Rouge brun	Brun, puis précipite	Violette légèrement, puis précipite	Pas de changement	Bleu vert
Brun d'anthracène à l'acide R	»	Poudre noire	Brun rouge	Fonce légèrement	Pas de changement	Pas de changement	Violet rouge
Jaune Chloramine GG	»	Rouge	Jaune	Pas de changement	Pas de changement, précipite partiellement	Pas de changement	Jaune rouge
Bleu pour laine N extra	»	Bleu	Bleu	Vert	Rougit, puis précipite	Pas de changement, puis se décolore	Rouge brun
Rouge Trona 3B	»	Poudre rouge brun	Rouge	Pas de changement	Jaune	Pas de changement	Rouge
Violet Trona B	»	Poudre noir-brun	Rouge, très légèrement violet	Pas de changement	Pas de changement	Pas de changement	Violet brunâtre
Rouge oxydiamine S	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre rouge brun	Rouge éosine	Jaunit	Pas de changement	Pas de changement, puis se décolore	Violet rouge
Vert Cyanol B	»	Poudre bronzée	Bleu vert	Jaune	Pas de changement, puis se décolore	Pas de changement	Jaune
HL	»	Poudre noire	»	Jaune	Vert, puis rouge	Pas de changement	Rouge brun
Noir diamine B	»	»	Violet	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Bleu vert
Noir diaminéral 3B	»	Poudre noire	Violet	Bleuit, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Bleu vert
6B	»	»	»	Bleuit très légèrement, puis précipite	Bleuit très légèrement, puis précipite	Pas de changement	Bleu vert
Vert pour laques BW	»	Poudre bleuâtre	Bleu	Vert	Verdit très légèrement, puis se décolore	Pas de changement	Jaune brun

Nom commercial	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée			Solution dans l'acide sulfurique concentré
				d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	
Bleu pour laques CB	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre violette	Bleu	Jaune verdâtre	Pas de changement, puis se décolore	Pas de changement	»
Vert foulon brillant B	»	Poudre verte	Vert	Jaunit	Pas de changement, puis se décolore	Pas de changement	Jaune brun
Bleu de chloramine 3G	Fabrique de produits chimiques ci-devant Sandoz	Poudre gris noir	Bleu	Pas de changement, puis précipite	Violette	Pas de changement	Bleu
HW	»	Poudre noire	Bleu vert	Violette légèrement, puis dépose	Violette légèrement, puis dépose	Pas de changement	Bleu
Vert de chloramine B	»	»	Vert, dépose	Rougit, puis précipite	Rougit	Pas de changement	Violet
Noir de chloramine N	»	»	Vert, puis dépose	Bleuit, puis dépose	Bleuit, puis dépose	»	Bleu
Brun de Thional	»	Morceaux noirs	Brun	Précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Brun

LE LUTÉOL — UN NOUVEL INDICATEUR COMPARÉ AUX AUTRES

Par **M. Paul Gloess.**

Les différents produits, préconisés comme indicateurs dans l'analyse acidi- et alcalimétrique, ne font pas défaut. Par contre il n'y en a que bien peu parmi ce nombre qui soient vraiment recommandables.

Parcourons les plus usités, sans toutefois nous permettre une stricte critique à cet endroit.

Tout d'abord citons la teinture de tournesol qui, sans aucun doute, est l'indicateur jouissant de l'emploi le plus fréquent. Sa coloration bleue avec les alcalis caustiques et les carbonatés alcalins, et sa coloration rouge-oignon avec les acides minéraux sont depuis longtemps connues de tout chimiste. Cet indicateur serait vraiment irréprochable s'il n'était pas, de beaucoup, moins sensible à chaud qu'à froid, et s'il ne donnait point de colorations intermédiaires, spécialement en présence d'acide carbonique. La teinture de cochenille est moins recommandable, vu qu'il n'est pas donné à tout le monde de trouver nettement le point de saturation, le contraste entre la coloration rouge-violet par les alcalis ou carbonates alcalins et la coloration jaune-rouge par les acides n'étant pas assez prononcé (surtout en s'approchant du point de neutralisation). De plus, il est à remarquer que les solutions alcalines de cochenille se décolorent assez facilement par l'oxygène de l'air, et qu'on est donc obligé de se hâter en titrant. Ces inconvénients paraissent avoir contribué beaucoup à la recherche d'autres produits plus avantageux. Aussi les indicateurs nouveaux ne tardèrent-ils pas à apparaître, lorsque W. v. Miller (1) eut trouvé que les colorants azoïques ne présentaient pas les inconvénients mentionnés ci-dessus. Un des premiers produits de ce genre fut la tropéoline O, l'acide dioxyazobenzolsulfonique :

$$C^6H^4(SO^3H) — Az = Az — C^6H^3 (OH)^2$$

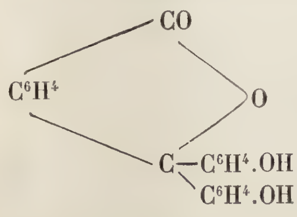
ne réagissant ni avec l'acide carbonique, ni avec l'acide sulfhydrique. Peu de temps après, Lunge (2) préconisa l'orangé III Poirrier, portant aussi le nom de Hélianthine, l'acide diméthylamidoazobenzolmonosulfonique :

$$C^6H^4(SO^3H) — Az = Az — C^6H^4.Az(CH^3)^2$$

(1) *Berichte der deutsch. Chem. Ges.*, 11, 460, et W. v. Miller u. Kiliani, *Analyt. Chem.*, 1897, p. 71.
(2) *Berichte d. deutsch. Chem. Ges.*, 11, 1940, et W. v. Miller u. Kiliani, *loc. cit.*

qui donne des solutions jaunes en présence d'alcalis, et des solutions rose-rouge en présence d'acides.

D'après Wieland (1) l'éthylorange paraît avoir les mêmes qualités. La phénolphtaléine :



jouit d'un emploi un peu plus fréquent que ces derniers. En présence d'alcalis et de carbonates alcalins, on obtient des solutions rouge-fuchsine qui sont décolorées par un excès d'acide. Cet indicateur est très sensible, mais ne peut être employé pour titrer de l'ammoniaque, ni dans le dosage direct des carbonates alcalins.

L'acide rosolique :

$C^6H^3(CH^3).OH$
$C \langle C^6H^4.OH$
$C^6H^4.O$

paraît assez restreint dans son usage. Si le contraste de coloration était plus prononcé — les acides donnent des solutions jaunes, et les alcalins des solutions rouges — il serait certainement bien plus employé qu'il ne l'est. Quant aux autres indicateurs, nous nous contenterons d'en nommer les principaux : L'alizarine, la fluorescéine, la flavescéine, le nitrophénol, l'acide salicylique, l'hématoxyline, le bleu de Lyon, le bleu de Poirrier, etc.

Comme les précédents, tous ces produits sont plus ou moins affligés de différents inconvénients : Soit un manque de sensibilité ou manque de changement bien net de coloration, en provoquant des colorations intermédiaires, soit une restriction dans l'emploi, comme, par exemple, en présence d'ammoniaque, d'acide carbonique, etc.

Le lutéol, que nous avons employé avec entière satisfaction dans de nombreux titrages alcali- et acidimétriques, ne paraît cependant pas présenter ces inconvénients. Ce nouvel indicateur, préparé et préconisé par le docteur W. Autenrieth (2) et fabriqué par E. Merck à Darmstadt, n'est rien d'autre que de l'oxychlordiphénylchinoxaline :

Cl
Az
HO — — C^6H^5
— C^6H^5
Az

C'est un dérivé de la phénacétine, qui en est préparé à l'aide du pentachlorure de phosphore, d'après la méthode indiquée dans un fort intéressant travail du docteur Autenrieth (3). A cet effet, la phénacétine est successivement transformée en nitrophénacétine, nitrophénétidine, m-éthoxy-o-phénylènediamine, éthoxydiphénylchinoxaline, chloréthoxydiphénylchinoxaline, puis en chloroxydiphénylchinoxaline.

Le lutéol, cristallisé de l'alcool, présente de fines aiguilles légèrement jaunes, fondant à 246° et sublimant à température plus élevée sans se décomposer. Il est insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool à froid, mais facilement à chaud, ainsi que dans l'éther. Complètement insoluble (à froid) dans les acides minéraux, le lutéol est facilement dissous, déjà à froid, par des solutions de potasse ou de soude caustique, d'ammoniaque ou de carbonates alcalins, en donnant des sels d'un pouvoir colorant jaune, fort prononcé. Un excès d'acide décolore complètement ces solutions en précipitant le lutéol sous forme d'un dépôt floconneux blanchâtre. La sensibilité de cet indicateur est très grande. On obtient encore une coloration jaune, facile à distinguer, où la phénolphtaléine et la teinture de tournesol ne réagissent plus. Le changement de coloration de solutions acides en alcalines ou le changement inverse est très net et s'effectue rapidement avec une seule goutte, même en employant des solutions normales au 1/10.

L'indicateur se prépare (4) en dissolvant 1 gramme de lutéol dans 500 centimètres cubes d'alcool. Les flacons contenant les solutions doivent être tenus bouchés hermétiquement, à l'abri des gaz ammoniacaux. Comme le pouvoir colorant en est fort prononcé, il suffit d'en employer 3 à 5 gouttes pour un titrage. De plus, il est à recommander de bien diluer le liquide à titrer.

Les avantages du lutéol sur les autres indicateurs ne sont pas sans intérêt. Pour n'en citer que quelques-uns, rappelons qu'il peut être employé dans les titrages d'ammoniaque (par exemple dans les importants dosages selon Kjeldahl) et dans les dosages de carbonates alcalins à chaud. Enfin, n'oublions pas sa grande sensibilité et son changement de coloration bien net, sans provoquer des colorations intermédiaires, très souvent difficiles à distinguer. L'emploi de ce nouvel indicateur nous paraît donc fort recommandable.

---

(1) *Berichte d. deutsch. Chem. Ges.*, 16, 1989, et W. v. Miller u. Kiliani, *loc. cit.*

(2) *Arch. d. Pharmac.*, 233, 1.

(3) « Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf aromatische Aether ». *Arch. der Pharm.*, 233, 1.

(4) W. Autenrieth, *loc. cit.*

REVUE DE PHOTOGRAPHIE

Par **M. A. Granger.**

Actinomètre Henry [1].

Un bon actinomètre photographique doit satisfaire aux deux conditions suivantes :

1° Mesurer les radiations capables de réduire le gélatino bromure d'argent ;

2° Donner des indications parallèles, autant que possible, à celles obtenues avec la plaque photographique.

Le sulfure de zinc phosphorescent remplit remarquablement les conditions énoncées. Il est excité par toutes les radiations qui réduisent le gélatino-bromure, mais il ne s'illumine pas, à un éclairage donné, pour des durées très faibles d'exposition. Si l'éclairage devient très fort, il diminue d'éclat, de même que les négatifs deviennent des positifs. En présence d'un point lumineux, constitué par la flamme d'un ruban de magnésium, placé à 7 centimètres, le sulfure ne se sature pas.

L'actino-photomètre se compose essentiellement d'une série d'écrans circulaires mi-translucides, mi-phosphorescents. Après exposition du sulfure à la source étudiée, on introduit l'écran au bout d'un tube et on l'emboîte en face d'un verre dépoli, que l'on peut rendre plus ou moins lumineux par l'addition de verres absorbants et qui est éclairé par une bougie placée dans l'axe d'une lanterne cylindrique. Connaissant les temps différents au bout desquels l'écran de sulfure atteint un certain éclat mesuré par l'écran translucide, il suffit de prendre sur la courbe de déperdition normale du sulfure de zinc les ordonnées correspondant à ces temps ; les éclats varient en raison inverse de ces ordonnées.

Ayant exposé l'écran phosphorescent à la lumière d'une lampe à arc de 160 carcels, on a cherché les temps nécessaires pour la saturation aux éclairements correspondant à des distances variables de la source dans les limites de 2 à 50 carcels-mètre. Ces temps en secondes sont reliés à l'éclairement I en carcels-mètre par la relation $T = \frac{K}{I^{\frac{1}{2}}}$.

la constante K étant égale dans ce cas à 120.

Cette relation ne se vérifierait plus évidemment aux intensités très fortes.

Supposons qu'on expose à l'éclairement qu'il s'agit de mesurer tous les écrans à la fois, et qu'on mesure les éclats ; il est aisé de préciser le temps nécessaire et suffisant pour la saturation et de tirer I. En connaissant, pour une certaine marque de plaques, le nombre de bougies-mètres-secondes ou de phots nécessaires pour amener le négatif à la période de représentation correcte, période caractérisée par ce fait que les opacités sont proportionnelles aux illuminations, on déduit facilement de I le temps T de pose nécessaire.

En cherchant la relation qui unit les éclats i du sulfure et les durées t d'illumination par la source précitée, on trouve que les éclats, dans les limites de 1 à 10 carcels-mètre et pour des durées supérieures à 10 secondes, sont bien représentés par l'équation

$$i = \frac{K}{(T - t)^2}.$$

Ici K a pour valeur 25 400, i représente des nombres proportionnels aux ordonnées de la courbe et T désigne les temps nécessaires à la saturation.

L'actino-photomètre peut encore donner des renseignements sur la nature des sources excitatrices.

Le sulfure de zinc, comme le sulfure de strontium, diminue d'impressionnabilité après des expositions successives au soleil. C'est un fait général quand, redevenu obscur, il est exposé à de courts intervalles de temps à des sources discontinues ou inconstantes. La diminution de l'éclat de saturation est très considérable quand le sulfure est exposé plusieurs fois de suite à une lampe à arc à courants alternatifs, moins accusée avec la lampe alimentée par des courants continus et presque nulle avec la lumière diffuse.

La loi de déperdition lumineuse est également plus rapide quand, dans les premiers instants de l'émission, le sulfure est réexcité une ou plusieurs fois de suite. Ainsi, après exposition à la lumière diffuse, si l'on applique une cache sur une portion d'un écran au sulfure de zinc et si l'on fait agir sur le tout la lumière du magnésium, on constate que la partie restée découverte, la plus lumineuse pendant les premiers instants après l'excitation, devient moins émissive que la portion protégée par la cache. Ce fait intéressant ne se produit plus quand on intervertit l'ordre des sources excitatrices, et, si l'on opère avec la même source, la différence, plus ou moins grande

(1) *Bull. Soc. F. de Phot.*, 1899, 256.

au début entre les deux parties de l'écran, tend à diminuer et même à se réverser, quand les excitations se suivent à court intervalle.

Si, après égalisation des intensités au photomètre Foucault, on place devant chacune des deux plages de l'écran de ce photomètre un écran de sulfure saturé, derrière une cuve au bichromate et à des distances suffisantes pour éliminer les rayons infra-rouges extincteurs, on a un moyen rapide pour comparer par les différences d'extinction la richesse relative de deux sources en radiations éclairantes.

Réduction des négatifs par le persulfate d'ammonium (1).

Le Dr Miethe estime qu'il est absolument nécessaire de fixer très soigneusement les plaques qui doivent être soumises au persulfate ; sinon il se forme un voile jaune dont on ne peut plus se débarrasser.

Il est bon, après fixage, de rincer la plaque abondamment et de la placer dans le bain suivant, qu'il faut préparer au moment de s'en servir, parce qu'il est d'une conservation difficile.

Chlorure de sodium.	50	grammes
Hyposulfite de sodium.	250	»
Eau	1 500	»

On lave ensuite et on traite le négatif par deux bains de persulfate d'ammonium à 3 %. On arrête l'action du persulfate par immersion dans une solution de sulfite de sodium (anhydre) à 5 %.

Quelquefois il se produit pendant le rinçage à l'eau des dépôts bleuâtres ou des taches brunâtres, on les fait disparaître en plongeant la plaque dans une solution faible d'hyposulfite de sodium.

Procédé Wood pour la reproduction photographique des couleurs (2).

Le procédé est basé sur l'emploi des réseaux de diffraction. On fait trois phototypes R, V, B correspondant aux radiations rouges, vertes et jaunes, bleues et violettes, et l'on tire de chacun de ces phototypes un positif sur verre. Les images sont constituées par une substance inattaquable à l'eau chaude. On recouvre ensuite ces positifs d'une couche très mince de gélatine bichromatée et l'on abandonne à la dessiccation. On place alors une des plaques derrière un réseau ; ce réseau est muni de divisions calculées de manière à donner au rouge du spectre, s'il s'agit du positif R, la même déviation que celle existant dans les réseaux du vert et du bleu.

On peut calculer les espaces qui doivent séparer les lignes des réseaux, pour qu'ils possèdent un même pouvoir dispersif par rapport à trois radiations différentes, et, dans le cas actuel, par rapport aux rouge, vert et bleu du spectre d'une même source lumineuse. En prenant un réseau à $\frac{1}{100}$ pour le rouge de longueur d'onde 6717 entre les raies B et C, il faudrait, pour le vert de longueur d'onde 5166 (raie b), un réseau au $\frac{1}{75}$ environ et pour le violet de longeur d'onde 1 294 (entre les raies G et H) un réseau $\frac{1}{60}$ environ. Le positif R est alors exposé à la lumière qui, agissant à travers le réseau formant cliché, imprime ce réseau. On enlève ensuite la gélatine non insolée par lavage et il reste une contre-épreuve du réseau R sur le positif R.

On répète l'opération avec les deux positifs V, B et les deux réseaux correspondants V′ et B′.

Le résultat est l'obtention de trois images portant à leur surface des réseaux distincts capables de fournir, par décomposition de la lumière blanche, des quantités égales des trois couleurs essentielles.

Après repérage et juxtaposition, on verra, par transparence, l'image avec toutes ses couleurs superposées. Il faut remarquer que lorsqu'on regarde un de ces diapositifs par transparence, le réseau qui le recouvre n'est pas doué partout de la même transparence ; il cesse d'exister dans les grands noirs de l'image et perd de sa luminosité et, par suite, les couleurs perdent de leur éclat proportionnellement à l'intensité des modèles, pour le retrouver dans les parties correspondant aux grands blancs. Les variations sont distinctes dans les trois positifs. Il nait de là un enchevêtrement des trois réseaux qui détermine la formation des valeurs composées et des nuances en nombre correspondant à celles de l'original.

On regarde ces épreuves au moyen d'un appareil spécial, bien simple, composé d'une lentille biconvexe supportée par un encadrement métallique. On place en avant de cette lentille les trois positifs repérés, puis on regarde à travers deux trous percés dans un écran noir. La lentille biconvexe condense les trois images colorées à un foyer déterminé, où l'œil les voit à l'état virtuel, mais avec beaucoup d'éclat.

Il n'y a plus en ce cas ni positifs, ni négatifs, mais seulement des pellicules incolores superposées au nombre de trois, à travers lesquelles on voit le sujet en couleurs, bien que le système

(1) *Bull. Soc. Fr. Phot.*, 1899, 262.
(2) L. Vidal. — *Bull. Soc. Fr. Phot.*, 1899, 267.

des trois pellicules ne présente aucune trace d'image, mais simplement le faible dépoli correspondant aux lignes du réseau.

Comme il est impossible d'obtenir des réseaux de ce genre très étendus, M. Wood est arrivé à reproduire photographiquement les réseaux dont il a fait usage en imprimant successivement et côte à côte sur une même glace le même petit réseau initial.

Procédé pelliculaire d'impressions trichromes pour projections et stéréoscopes (1).

Le procédé qu'indique M. Vidal a pour but d'obtenir des pellicules colorées transparentes pour la reproduction des couleurs.

Nous supposerons que l'on possède les trois négatifs nécessaires correspondant aux radiations rouge, verte et violette. On aura le soin de les marquer, et nous les désignerons par les lettres des monochromes qu'ils devront donner : B sera le négatif des radiations rouges donnant le monochrome bleu, R le négatif du vert donnant le rouge et S le négatif du violet donnant le jaune.

On se servira comme support pelliculaire, soit des bandes à l'usage des Kodaks Eastman, soit des bandes pour les cinématographes. On coupe ces pellicules aux dimensions et on les sensibilise, pendant deux minutes, dans une solution de bichromate d'ammonium à 0,75 %. Les pellicules sensibilisées sont ensuite abandonnées à la dessiccation dans l'obscurité.

L'impression a lieu après dessiccation complète ; puis, après avoir essuyé le dos de la pellicule avec un tampon de coton, on applique le dos de la pellicule contre le négatif.

Un quart de minute à la lumière solaire donne une impression suffisante ; on peut se servir d'un photomètre pour plus de sécurité.

Le développement se fait après l'impression, en immergeant la pellicule, émulsion en haut, dans l'eau à 50°-60°. On prolonge l'immersion tant que l'émulsion non insolubilisée se dissout. La coulure, lorsqu'on sort la pellicule de l'eau, ne doit plus entraîner de traces de bromure d'argent. On plonge alors dans l'hyposulfite de sodium à 15 % et on laisse séjourner jusqu'à ce que l'image formée de gélatino-bromure soit devenue invisible, à très peu près, par suite de la dissolution du bromure d'argent.

On lave à l'eau courante et on laisse sécher spontanément.

Pour teindre un monochrome, on l'applique, en évitant les bulles d'air, sur la surface du liquide de teinture.

Les liqueurs convenables sont des solutions d'érytbrosine, de vert de méthyle et d'un mélange par parties égales de jaune d'aniline et de jaune de naphtol.

La coloration est terminée au bout de quelques instants, on sort la pellicule du bain et on l'abandonne à la dessiccation.

La pellicule jaune est alors posée sur une plaque de verre, et on l'y maintient avec deux points de glue. On repère ensuite le monochrome bleu avec le jaune et on le fixe par les deux points de colle qui ont servi à maintenir le bleu.

Pour le rouge on procède de même, et l'on a le diapositif trichrome qu'il n'y a plus qu'à protéger par un second verre, comme il est d'usage.

Le baron Von Hübl (2) propose un mode opératoire également intéressant, dont nous allons donner aussi un extrait.

Les glaces destinées à fournir les négatifs sont sensibilisées pour les trois tons : rouge cramoisi, bleu verdâtre et jaune.

Pour le négatif propre à l'impression du jaune on peut se servir d'une plaque ordinaire sans écran coloré. La plaque destinée à l'obtention du négatif pour l'impression du rouge doit être sensible au jaune et au vert. On peut aussi faire usage, pour simplifier, des glaces ortho-chromatiques du commerce, bien que leur sensibilité ne satisfasse pas complètement aux indications théoriques.

La sensibilité au bleu s'élimine par l'emploi d'un écran vert assez intense et la sensibilité se trouve corrigée par un déplacement vers le bleu vert. Pour le troisième négatif on se servira d'une plaque sensible au rouge et au jaune avec un écran orangé.

Les plaques Lumière B ou les plaques passées à la cyanine peuvent servir à l'obtention de ce troisième négatif. On se servira avec avantage du bain dont voici la formule.

Solution de dextrine à 10 %	400
Alcool	150
Solution de borax	20
Solution de cyanine à $\frac{1}{500}$	3

Cinq minutes de séjour dans cette préparation suffisent amplement ; les plaques doivent être utilisées dans les huit jours. Ce défaut de conservation est compensé par une meilleure sensibilité au rouge que les plaques Lumière indiquées plus haut.

(1) *Bull. Soc. Fr. Phot.*, 1899, 306. — (2) *Loc. cit.*, 511.

En ajoutant au sensibilisateur ci-dessus 8 parties d'une solution d'acridine à $\frac{1}{50}$ on aura un autre sensibilisateur qui donnera d'excellentes plaques pour l'obtention du rouge, si on l'emploie avec des glaces ortho-chromatiques du commerce.

Pour se servir de glaces panchromatiques pour l'obtention des trois négatifs il faudrait des écrans spéciaux.

Les écrans colorés à employer sont constitués par des lames de verre mince, de la dimension exacte des plaques, enduites de gélatine colorée. Leur couche colorée est mise dans le châssis-presse au contact de la couche sensible. Avec des écrans de même épaisseur la plaque sensible sera toujours en arrière de l'image optique de la même distance. On mettra au point avec une glace dépolie retournée. Pour la pose du jaune, qui s'effectue sans écran, on placera devant la glace une lame de verre incolore pour maintenir la mise au point.

Ces écrans se préparent très bien avec des glaces au gélatino-bromure hors d'usage ; on les traite à fond par l'hyposulfite et on les lave complètement. Pendant qu'elles sont encore humides on les trempe dans les solutions colorées jusqu'à ce que la gélatine soit saturée, ce qui demande quelques heures.

Voici les compositions recommandées pour les bains colorants :

Ecran orangé

Eau	100
Alcool	20
Solution d'écarlate de Biebrich au $\frac{1}{200}$	20
Solution de méthylorange au $\frac{1}{200}$	5
Solution de jaune de naphtol S. L. au $\frac{1}{200}$	5
Acide acétique cristallisable	3

Ecran vert

Eau	100
Alcool	40
Solulion d'Echtgrün bleuâtre au $\frac{1}{200}$	12
Solution de jaune de naphtol au $\frac{1}{200}$	40
Acide acétique cristallisable	3

Pour la pose on peut prendre généralement les rapports suivants pour les divers négatifs : 1 pour le négatif du jaune, 3 pour le négatif du rouge et 5 pour le négatif du violet.

Le développement doit être conduit avec beaucoup de soin et, dans aucun cas, n'être poussé à fond.

Pour obtenir les images on fera usage de la gélatine bichromatée ; on tire une image incolore que l'on plonge dans une solution de la couleur convenable. On peut faire usage comme support des images aussi bien de gélatine que de pellicules minces, transparentes en collodion, celluloïd ou mica ; l'épaisseur ne devra pas dépasser $\frac{1}{10}$ de millimètre.

Les images en gélatine incolore, telles que celles employées par Vidal, ont l'inconvénient de présenter des reliefs ; pour éviter ce défaut on peut incorporer à la gélatine une poudre fine qui s'opposera à l'action trop immédiate de la lumière à travers la couche. Il faut pouvoir à un moment déterminé, c'est-à-dire après le développement de l'image, supprimer cette matière ; le bromure d'argent est une des substances répondant le mieux à ce désidératum, parce qu'on l'élimine facilement avec l'hyposulfite de sodium.

On peut employer deux modes opératoires : un support mince et transparent est enduit de gélatine bichromatée, puis imprimée par le dos et développée à l'eau chaude ; ou bien la couche, posée sur papier, est insolée sous le négatif et développée. Le premier mode est le plus simple et le plus facile à employer en utilisant les pellicules sur celluloïd.

Voici, du reste, comme on doit effectuer les diverses manœuvres.

On sensibilise les pellicules en les laissant séjourner pendant une demi-heure dans une solution de bichromate d'ammonium au $\frac{1}{80}$. Après dessiccation, on expose à l'ombre pendant cinq minutes environ, et on développe à l'eau chaude. Il est nécessaire de n'employer que de l'eau aussi peu chaude que possible, l'omission de cette précaution expose à des distorsions.

On passe ensuite à l'hyposulfite, additionné d'un peu de ferricyanure de potassium, pour supprimer toute trace d'argent réduit. Après le fixage, suivi de lavages, on introduit la pellicule dans la solution colorée.

Au lieu d'opérer sur pellicules, on peut opérer des transferts. Pour éviter d'introduire des lames de verre entre les monochromes, on retourne une des images sur verre, on tire la dernière directement et l'on transporte sur mica le monochrome intermédiaire. On peut obtenir ainsi les trois pellicules serrées entre deux verres, l'épaisseur du mica étant négligeable.

On fait usage de papier enduit de gélatino-bromure d'argent que l'on sensibilise, tire et développe comme du papier au charbon, en ayant soin d'appliquer le papier sur le verre ou le mica. Après le développement on fixe et on lave.

Il ne reste plus qu'à colorer la gélatine. Il faut choisir des matières colorantes convenables et capables, en quelque sorte, de se combiner avec la gélatine.

Les couleurs suivantes, après addition d'acide acétique, conviennent spécialement à cet usage :

Le ponceau xylidine ou l'écarlate de Biebrich colorent en rouge correspondant à la bande spectrale située entre B et C.

Le méthylorange donne un jaune orange, correspondant à la couleur avoisinant D dans le spectre.

Le jaune de naphtol S4 colore en jaune pur.

Le vert acide colore en vert ; cette couleur est complémentaire du ponceau xylidine.

L'Echtgrün blaulich donne une valeur moyenne entre le bleu et le vert.

Le bleu méthylène teint en bleu avec une faible valeur qui est complémentaire de l'orange, ligne D.

Les diverses couleurs du groupe éosine peuvent être employées en solution neutre.

On peut se servir avec succès des trois solutions ci après :

Rouge

Eau	100	centimètres	cubes
Alcool	30	»	»
Solution d'érythrosine à $\frac{1}{200}$	5	»	»

Bleu

Eau	100	centimètres	cubes
Alcool	30	»	»
Solution d'echtgrün à $\frac{1}{200}$	5	»	»
Solution de bleu de méthylène à $\frac{1}{200}$	2	»	»
Acide acétique cristallisable	10	gouttes.	

Jaune

Eau	100	centimètres	cubes
Alcool	30	»	»
Solution de jaune de naphtol SL à $\frac{1}{200}$	10	»	»
Solution de méthylorange à $\frac{1}{200}$	10	»	»
Acide acétique cristallisable.	10	gouttes	

La saturation dure environ une demi-heure. On lave ensuite l'épreuve et on la plonge dans :

Eau	100	centimètres	cubes
Alcool	89	»	»
Acide acétique cristallisable	30	gouttes	

Quand on fait usage de pellicules au celluloïd on ajoute à la liqueur 10 centimètres cubes de glycérine.

Comme la teinture peut être trop vive, on l'atténue avec des lavages à l'eau alcalinisée par quelques gouttes d'ammoniaque.

Obtention d'images colorées monochromes et polychromes par voie chimique.

Le professeur Namias [1] s'est proposé de rendre possible, avec des procédés photographiques accessibles à tous, l'obtention d'épreuves trichromes sans recourir aux procédés photomécaniques.

Les recherches ont été dirigées dans deux sens :

1° Obtenir directement par action de la lumière ou par des réactions diverses, après l'exposition à la lumière de la préparation sensible, des images des trois couleurs jaune, bleu et rouge.

(1) *Bull. Soc. Fr. Phot.*, 1899, 565.

2° Obtenir des images colorées par substitution à l'argent des composés colorés.

I. — Le bleu s'obtient facilement. Le papier au ferro-prussiate est trop connu pour que nous insistions sur sa production.

Le jaune est préparé au moyen d'une réaction bien connue. Un mélange de ferricyanure de potassium et d'un sel de plomb (1) donne lieu, à la lumière, à la production de ferrocyanure de plomb blanc. Il n'y a plus qu'à traiter cette image blanche par un chromate alcalin pour obtenir un monochrome jaune.

Telle quelle, la méthode est excessivement lente (une heure au soleil) ; on peut rendre la préparation plus rapide en ajoutant au mélange 5 % d'acide lactique. Ce dernier corps est un réducteur énergique. En présence de la lumière, il permet de réduire la pose à $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{4}$.

Le meilleur mode d'opérer consiste dans l'emploi d'une solution saturée de lactate de plomb additionnée de 10 % de ferricyanure de potassium. Le papier s'imprime rapidement et donne de beaux jaunes après traitement au chromate.

On peut très bien superposer à l'image jaune la préparation qui donne le bleu et obtenir ensemble les deux monochromes, mais successivement.

Le rouge est difficile à obtenir. Le ferrocyanure de cuivre n'est convenable que pour les rouges ternes. On peut se servir approximativement d'une solution de 15 % de lactate de cuivre, puis lui ajouter 10 % de ferricyanure et étendre sur le papier. On doit faire l'impression après celle du bleu, car le sel ferrique décompose le ferrocyanure de cuivre.

Pour obtenir un rouge plus satisfaisant, on se sert du mélange de lactate de plomb et de ferricyanure de potassium. Après impression, on passe alors dans une solution étendue de sulfate ou d'acétate de cuivre ; il se forme alors un beau rouge.

Ce procédé encore embryonnaire ne donne qu'une solution approchée.

II. — Au moyen des virages aux ferricyanures on peut modifier les tons des positifs à base d'argent. En employant une solution ammoniacale contenant 5 % de ferricyanure et 10 % d'ammoniaque, on transforme rapidement l'argent de l'image en ferricyanure d'argent blanc.

On traite ensuite par une solution d'un chlorure approprié : les sels de cuivre et d'uranium donneront du rouge, les sels de fer du bleu, les sels de nickel du vert, etc. Comme le précipité est mélangé de chlorure d'argent, sensible à la lumière, on passe après le traitement à l'hyposulfite, additionné de 5 % d'acide borique, qui dissout le chlorure d'argent sans altérer les ferricyanures.

Ces réactions sont intéressantes, mais on voit que le procédé, comme le précédent, n'est pas encore au point.

Les rayons X et la photographie.

M. Villard a présenté à la Société d'Encouragement (2) le résultat d'expériences fort singulières au point de vue photographique.

Les expériences de Herschell ont montré que les rayons les moins réfrangibles du spectre peuvent détruire l'effet produit par les rayons chimiques sur une préparation photographique. Une plaque daguerrienne, impressionnée par les rayons chimiques, revient à l'état initial par exposition à la lumière jaune ou rouge.

Ce fait établit nettement l'existence d'une sorte d'antagonisme entre les actions exercées par deux groupes de rayons de longueurs d'onde moyennes suffisamment différentes. Un écran au platino-cyanure de baryum, exposé quelques minutes à l'action des rayons X, se modifie d'une façon durable ; il brunit et semble roussi, en même temps il s'affaiblit notablement. L'écran ainsi modifié reste tel quel dans l'obscurité, mais il est régénéré par une exposition suffisante à la lumière ordinaire. Cette double transformation peut être reproduite autant de fois qu'on le veut.

La lumière exerce dans ce cas une action nettement destructive de l'impression produite par les rayons X.

Si l'on prend une plaque au gélatino-bromure enveloppée dans du papier noir, et si, après l'avoir soumise pendant quelques secondes aux rayons X, on en expose une portion à la lumière d'un bec Auer (en arrachant le papier sur une certaine surface) on constate, au développement, que la région qui a subi l'action des deux sortes de rayons est moins intense. Pour un certain rapport entre les temps de pose (20 secondes et 60 secondes) la plage reste complètement blanche, montrant la destruction opérée par la lumière blanche.

En radiographant des objets opaques et en exposant une partie du cliché à la lumière, on voit au développement que, dans la portion exposée deux fois, le phénomène est renversé. *Les objets sont blancs sur fond noir.*

Toutes les radiations lumineuses possèdent la propriété de détruire l'impression produite par

(1) L'acétate de préférence.
(2) *Bull. Soc. Enc.*, 1899, 1 518.

les rayons X, comme il résulte des expériences de l'auteur. Un maximum d'activité se manifeste dans les rayons chimiques de la raie F à la raie G.

L'impression produite par les rayons X sur le gélatino-bromure peut être effacée par l'action de la lumière. Si l'on tient compte du développement, la plaque röntgénisée constitue l'équivalent d'un tableau noir sur laquelle la lumière trace sa marche en blanc. On pourra donc obtenir, avec des plaques ainsi traitées, des positifs directs à la chambre noire, et l'expérience a justifié ces prévisions. Le temps de pose dans ces conditions est considérablement augmenté et doit être porté à 20 ou 30 secondes.

Le procédé permet de faire des positifs sans contretype négatif. Les radiographies peuvent être transformées en images positives si on les expose après tirage à la lumière.

Le développement peut s'effectuer en pleine lumière, les seuls rayons à éviter sont les rayons de l'infra-rouge qui traversent les noirs du cliché.

Il est difficile de prévoir immédiatement tout le parti que la photographie pourra tirer des radiations nouvelles, mais il ne paraît pas douteux que l'étude de ces phénomènes d'inversion ne conduise à des applications.

Renforcement (1).

M. Féry s'est proposé d'obtenir une image exclusivement argentique. Il est possible, avec un négatif ainsi constitué, de produire une série de renforcements, si cela est nécessaire, puisque le cliché se trouve dans le même état qu'après le développement, à l'intensité près.

Le procédé que nous allons décrire est particulièrement avantageux dans les reproductions industrielles ; il n'a pas l'inconvénient de donner un cliché presque intransformable, si l'opacité cherchée n'est pas atteinte.

Après fixage, on lave soigneusement le cliché et, s'il présente la moindre trace de voile, on le passe, dès sa sortie du bain fixateur, dans le cyanure ioduré.

On plonge alors le négatif dans une solution de 25 grammes de sulfate de cuivre et de 25 grammes de bromure de potassium par litre.

L'argent métallique réagit sur le bromure cuivrique et donne du bromure cuivreux et du bromure d'argent.

$$CuBr^2 + Ag = AgBr + CuBr.$$

Après lavage on immerge dans un bain d'azotate d'argent à 2 % qui transforme le bromure cuivreux en bromure d'argent.

$$CuBr + 2AzO^3Ag = (AzO^3)^2\,Cu + Ag + AgBr.$$

Le cliché est alors constitué par une couche d'argent nouvelle et de bromure d'argent provenant de la couche d'argent originelle. On rince alors l'épreuve abondamment et on la soumet à l'action d'un révélateur. L'auteur recommande

Eau	1000
Carbonate de sodium	150
Sulfite de sodium	75
Hydroquinone	10

Lorsque le liquide qui s'écoule de la plaque n'est plus teinté en jaune, on lave le négatif et on le sèche.

Si l'opacité voulue n'est pas atteinte, on ne sèche pas l'épreuve et on recommence le même cycle d'opérations.

Le foisonnement et le bouchage des détails n'est pas à craindre en opérant ainsi.

On peut opérer de même avec le renforcement au mercure et traiter le cliché, au sortir du bain de chlorure mercurique, par le révélateur à l'hydroquinone. On peut recommencer l'opération comme plus haut si l'intensité est jugée trop faible.

Azotypie (2).

L'action de la lumière sur l'anhydride chromique a pour effet de réduire l'anhydride en sesquioxyde en mettant de l'oxygène en liberté. Cette réaction se produit dans les bichromates et si ces sels se trouvent en présence de corps facilement oxydables, l'oxydation a lieu.

La lumière agissant sur un mélange d'un bichromate avec un sel manganeux amènera la production d'un suroxyde de manganèse. Ce suroxyde, mis au contact d'une feuille de papier au charbon, provoquera l'insolubilisation de la gélatine et déterminera la formation d'une image comme dans le procédé ordinaire au charbon.

Voici comment opère M. Mauly :

On sensibilise d'abord du papier simple transfert avec la solution suivante :

Eau	100
Sulfate de manganèse	14
Bichromate de potassium	7

(1) *Bull. Soc. Fr. Phot.*, 1899, 313. — (2) *Bull. Soc. Fr. Phot.*, 1899, 361.

On impressionne jusqu'à ce que les détails soient visibles dans les grandes lumières et on lave l'épreuve jusqu'à ce que l'eau ne se colore plus.

On coupe alors un morceau de papier au charbon du format de l'épreuve et on le trempe dans le bain suivant :

Eau	1 000 centimètres cubes
Acide acétique cristallisable	3 à 5 » »
Hydroquinone	0,5 gr. à 2 grammes.

En modifiant la composition de cette solution on détermine des contrastes ou des douceurs.

L'acide acétique détermine les contrastes, l'hydroquinone amène de la douceur. Il est bon que la température de ce bain reste comprise entre 18° et 23°.

On plonge ensuite l'épreuve dans la même cuvette et on l'applique contre la couche gélatinée du papier au charbon. On presse avec la raclette, on essore dans du buvard et on suspend pour sécher. Une fois l'ensemble sec, on trempe le tout dans l'eau froide et on l'y laisse séjourner pendant au moins une demi-heure. On procède alors au développement en plongeant les papiers dans l'eau à 38°-40°. Au bout d'une minute il est possible d'enlever le papier qui supportait la couche charbonneuse. On peut faciliter le développement en ajoutant à la solution acétique de la glycérine, par exemple, et obtenir une séparation plus facile.

Les sels de cobalt peuvent remplacer le manganèse et donner des images ; ces dernières sont moins visibles au tirage.

L'adurol.

L'adurol est un nouveau révélateur constitué par un produit de substitution halogénée de l'hydroquinone. Ce révélateur présenterait un certain nombre d'avantages sur l'hydroquinone auquel il ressemble beaucoup. Il ne nécessiterait pas, comme ce dernier corps, de grandes quantités de produits alcalins pour obtenir toute l'énergie révélatrice, et déterminerait une apparition de l'image assez rapide. Les basses températures sont sans influence.

L'adurol permet des poses plus courtes que l'hydroquinone et travaille jusqu'à la fin sans voiler.

L'adurol est livré par deux fabriques : la Chemische Fabrik Hauff et C°, qui prépare un dérivé chloré, et la Chemische Fabrik, Scherings Nachfolger, qui produit un dérivé bromé.

Ces deux dérivés donnent des résultats identiques (?)

Voici les formules d'emploi :

Pour les glaces au gélatino-bromure :

A	Adurol	25 grammes
	Sulfite de sodium cristallisé	200 »
	Eau	1500 »
B	Carbonate de sodium cristallisé	350 grammes
	Bromure de potassium	2,05 »
	Eau	1 000 centimètres cubes

Pour les instantanés on prend :

A	30 centimètres cubes
B	20 » »
Eau	20 » »

On peut aussi faire une solution unique concentrée :

C	Adurol	25 grammes
	Sulfite	100 »
	Carbonate de potassium	100 »
	Bromure de potassium	2,5 »
	Eau	300 »

On emploie alors :

Solution C	10
Eau	75

Pour les papiers au gélatino-bromure :

A	30
B	20
Eau	50

ou

Solution C	10
Eau	120

Virage au platine [1].

On prépare les quatre solutions :

1	Eau	500 grammes
	Borax	10 »
2	Eau	500 grammes
	Chlorure d'or	1 »
3	Eau	1 000
	Chloroplatinite de potassium	1
	Acide phosphorique	10
4	Eau	1 000
	Hyposulfite	150

On verse à l'avance 60 centimtères cubes de 1 et 60 centimètres cubes de 2 : c'est le bain de virage dans lequel on passera d'abord les épreuves après lavage.

Au sortir du bain d'or, on les rince et on les introduit dans la solution 3. Une fois la teinte noire obtenue, on les lave à nouveau et on les plonge dans l'hyposulfite. On termine comme d'habitude.

Virage au palladium.

On fait la solution suivante :

Solution de chlorure de palladium à 10 $^0/_0$	1,77 grammes
Acide citrique	1,29 »
Chlorure de sodium	1,94 »
Eau	284 »

On trempe les épreuves dans une solution de sel marin, puis on vire dans ce bain après lavage. On passe après dans une solution faible de carbonate de sodium et on fixe dans l'hyposulfite à 10 $^0/_0$.

Formule des papiers à la gélatine dits au citrate [2].

On prépare d'abord l'émulsion 1.

1	Alcool à 90°	15 centimètres cubes
	Gomme laque blonde en écailles	5 grammes

On dissout à chaud et on verse d'un seul coup dans 100 centimètres cubes d'eau bouillante. On filtre sur une touffe de coton hydrophile.

L'émulsion sensible est faite au moyen des deux liqueurs :

2	Gélatine pour émulsions	9 grammes
	Solution de chlorure de cobalt à 5 $^0/_0$	6 centimètres cubes
	Sel de Seignette	2 grammes
	Citrate d'ammoniaque	0,5 »
	Eau	70 »

On place le tout dans une cafetière de porcelaine que l'on met au bain-marie (70°-80°).

Dans une seconde cafetière de porcelaine on met d'abord :

Acide citrique	2,3 grammes
Eau distillée	20 »

et on ajoute après dissolution 2,5 gr. d'azotate d'argent. On porte aussi cette solution (3) au bain-marie.

On verse ensuite d'un seul coup 3 dans 2 et on ajoute :

Alcool à 90°	10 centimètres cubes
Emulsion	5 » »

On mélange et on filtre sur une touffe de coton hydrophile.

L'émulsion est prête ; il n'est pas bon de la laisser vieillir.

Sensibilisateur pour épreuves positives.

Les cartes postales photographiques sont recouvertes de la solution suivante :

Azotate d'argent	8
Azotate d'urane	120
Eau	30

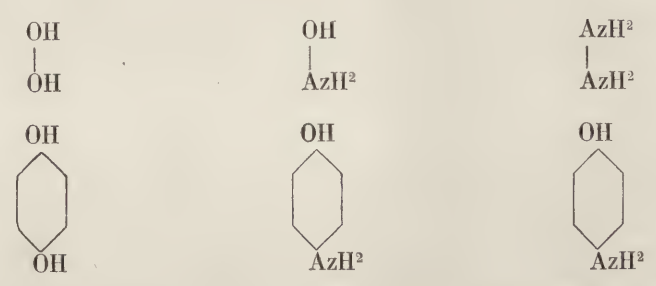
On sèche dans l'obscurité et on lave après l'impression avec de l'eau acidulée par l'acide azotique.

(1) *Bull. Soc. Fr. Phot.*, 1899, 543.
(2) *Bull. Soc. Fr. Phot.*, 1899, 450.

Emploi de l'eau oxygénée en photographie (1).

Le Dr Andresen a fait remarquer que certains révélateurs organiques et l'eau oxygénée présentaient des analogies de constitution. Ces corps sont formés de deux groupes actifs se compensant mutuellement ou compensés par un noyau benzénique.

Tels sont : l'eau oxygénée, l'hydroxylamine, la diamine, l'hydroquinone, le paramidophénol et la paraphénylènediamine.



Les considérations théoriques énoncées plus haut ont conduit l'expérimentateur à étudier l'eau oxygénée, et nous allons voir qu'elle peut agir comme révélateur et comme faiblisseur.

I. *Emploi comme révélateur.* — Dans certaines conditions d'alcalinité, l'eau oxygénée peut devenir un révélateur énergique.

Une solution contenant 100 centimètres cubes de peroxyde d'hydrogène à 3 % de H^2O^2 et 0,5 gr. de NaOH, quoique possédant une forte alcalinité, ne révèle pas l'image latente. Si l'on augmente la dose de soude jusqu'à 7 grammes, on obtient alors une image exempte de voile en 5 à 10 minutes.

La formation de l'image est malheureusement accompagnée d'un dégagement d'oxygène qui rend l'emploi de ce corps impossible dans la pratique.

Si l'on cherche à expliquer la réaction chimique qui s'opère au développement, on peut invoquer les propriétés réductrices de l'eau oxygénée vis-à-vis des sels d'argent, de mercure et d'or, par exemple. Le gélatino-bromure d'argent n'étant réduit qu'en présence d'une portion notable d'alcali, on est amené à considérer autrement la réaction, et à supposer la production du peroxyde de sodium.

Si l'on admet que l'image latente est formée respectivement de sous-bromure ou de sous-chlorure d'argent, la réduction s'opérera comme il suit :

$$2\,Ag^2Br + Na^2O^2 = 4\,Ag + 2\,NaBr + O^2.$$

On peut admettre aussi que l'argent est d'abord oxydé, puis réduit

$$2\,Ag^2Br + Na^2O^2 = 2\,Ag^2O + 2\,NaBr$$
$$Ag^2O + H^2O^2 = Ag^2 + H^2O^2 + O^2.$$

Cette dernière hypothèse, en attendant sa confirmation absolue, est inutile pour expliquer le mécanisme de la réduction, et on peut tout aussi bien écrire :

$$2\,AgBr + Na^2O^2 = 2\,Ag + 2\,NaBr + O^2$$

et

$$2\,AgBr + Na^2O^2 = Ag^2O + 2\,NaBr + O$$
$$Ag^2O + H^2O^2 = 2\,Ag + H^2O + O^2.$$

II. *Emploi comme faiblisseur.* — En immergeant un négatif dans une solution de 100 centimètres cubes d'eau oxygénée à 3 % additionnée de 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de densité 1,19, on constate que les parties les plus denses commencent à se désagréger et que l'argent ainsi que la gélatine qui l'entoure se détachent.

Avec le temps, l'action continue, et l'action affaiblissante se manifeste dans les demi-teintes et dans les ombres. La cause de cette action différente sur la gélatine renfermant de l'argent réduit et sur celle n'en contenant pas peut être cherchée dans le fait que, pendant l'exposition dans la chambre la gélatine, est partiellement oxydée, et qu'elle résiste alors moins bien à l'action du réactif.

(1) *Bull. Soc. Fr. Phot.*, 1899, 492.

SUR L'EMPLOI DES SELS AU MAXIMUM COMME AFFAIBLISSEURS DE L'IMAGE PHOTOGRAPHIQUE AUX SELS D'ARGENT

Par **MM. Lumière frères et Seyewetz**

Parmi les cas qui peuvent se présenter lorsqu'il s'agit d'affaiblir un cliché, il en est dans lesquels le liquide réducteur doit, pour produire le résultat cherché, agir à l'inverse du persulfate d'ammoniaque, c'est-à-dire en augmentant les contrastes.

C'est du reste la façon la plus générale dont agissent les affaiblisseurs dans lesquels on immerge les plaques ou les papiers.

Ce mode d'affaiblissement, qui est utilisé particulièrement dans le cas de clichés surexposés et trop développés pour affaiblir d'une façon générale une image trop intense dans toutes ses parties, a été produit jusqu'ici de deux façons :

1° Soit au moyen de deux solutions séparées, dont l'une servait à transformer l'argent de l'image en un composé soluble dans l'hyposulfite de soude, et dont l'autre était constituée par le fixateur, mais sans qu'il soit possible de mélanger les deux solutions, à cause du précipité qui prenait ainsi naissance.

Le *chlorure cuivrique* et l'*hyposulfite de soude*, par exemple, réalisent ces conditions.

2° Soit, tout en se basant sur le principe précédent, en employant une substance pouvant être mélangée à l'hyposulfite de soude sans donner de précipité, ce qui permet d'affaiblir le cliché avec une seule solution.

C'est le cas du liquide de Farmer composé, comme on le sait, d'un mélange de ferricyanure de potassium et d'hyposulfite de soude, et qui est couramment employé aujourd'hui.

Le procédé basé sur l'emploi de deux bains séparés est peu pratique, car l'opération est un peu abandonnée au hasard. On ne peut pas, en effet, suivre la marche de l'affaiblissement, et ce n'est qu'après le passage dans le deuxième bain qu'il est possible de juger de l'effet produit.

Bien que l'emploi du liquide de Farmer constitue une amélioration sensible sur le procédé au chlorure cuivrique et à l'hyposulfite de soude, il présente de notables inconvénients.

D'abord, le mélange ne se conserve pas, et, au bout de très peu de temps, il est hors d'usage, le ferricyanure étant réduit par l'hyposulfite de soude. En outre, si on ne prend pas la précaution d'agiter constamment le mélange pendant l'opération, on constate des irrégularités d'action.

Cet inconvénient empêche de suivre facilement la marche de l'affaiblissement, et il faut, chaque fois qu'on veut examiner le cliché par transparence, le laver préalablement sous peine de voir apparaître des traînées irrémédiables.

Nous avons essayé de remplacer le réducteur composé de deux bains séparés par une seule solution susceptible de former à la fois le composé argentique aux dépens de l'image et de le dissoudre.

Nous nous sommes adressés dans ce but à différents sels au maximum pouvant facilement être transformés en sels au minimum, et dont les acides peuvent donner des sels d'argent plus ou moins solubles

Emploi des sels ferriques. — Les sels ferriques, surtout le nitrate et le sulfate, répondent à cette condition et dissolvent parfaitement l'argent en solution neutre, d'après l'équation :

$$(SO^4)^3Fe^2 + Ag = SO^4Ag + 2\,FeSO^4$$

mais ils ne peuvent être utilisés pratiquement parce que les clichés affaiblis à l'aide de ces sels donnent dans la couche un précipité d'oxyde de fer ou de sel basique insoluble lorsqu'on les lave pour éliminer l'excès de réactif, et la gélatine, bien que transparente, reste légèrement colorée en jaune.

Nous avons bien reconnu que l'on arrive complètement à supprimer cet inconvénient en passant le cliché après affaiblissement dans un bain acide faible, un acide organique par exemple, ou bien en ajoutant de l'acide citrique ou même du citrate ou du lactate d'ammoniaque à la solution ferrique ; mais, outre que le procédé se trouve ainsi compliqué, un inconvénient plus grave est que, pendant l'affaiblissement, l'argent change de couleur et conserve une teinte jaunâtre notablement différente de sa teinte primitive.

Nous avons expérimenté, comparativement aux sels de peroxyde de fer, toute une série d'autres sels au maximum, afin d'essayer de généraliser cette méthode basée sur la réduction directe d'un sel au maximum par dissolution de l'argent de l'image dans l'acide du sel.

Emploi des sels manganiques. — Nous n'avons essayé comme affaiblisseurs que les sels de

peroxyde de manganèse susceptibles d'être étendus d'eau sans se décomposer et pouvant se conserver sans subir d'altération notable. Quelques sels à acides organiques jouissent seuls de cette propriété.

Nous avons préparé ces composés par l'action des solutions aqueuses des divers acides organiques sur le permanganate de potassium en solution concentrée dans l'eau. Il se précipite du peroxyde de manganèse hydraté qu'on redissout à froid dans un excès de solution acide.

Les liqueurs brunes ainsi obtenues avec les citrate, tartrate, lactate manganiques, affaiblissent l'image ; mais, outre que ces solutions ne sont pas stables et se décomposent facilement, elles colorent les couches gélatinées en jaune comme les sels ferriques et modifient la couleur de l'argent.

Les sels manganiques ne présentent donc aucun intérêt pratique comme affaiblisseurs.

Emploi des sels de peroxyde de titane. — Lorsqu'on traite l'acide titanique TiO^2 par l'eau oxygénée, on obtient le peroxyde de titane TiO^3 qui se dissout dans les divers acides en donnant des solutions rouges qui sont les sels correspondants de peroxyde de titane.

Ces sels, dont les acides donnent des composés d'argent solubles, affaiblissent plus ou moins l'image. Parmi ces composés, le sulfate titanique seul est un affaiblisseur assez énergique.

L'action affaiblissante du sulfate titanique se manifeste d'une façon toute spéciale. La couche gélatinée contenant l'argent de l'image se détache au fur et à mesure de l'action du bain, en couches minces, sans que la gélatine sous jacente soit altérée, de sorte que ce n'est pas par simple dissolution de l'argent que l'affaiblissement paraît se produire mais aussi par diminution de l'épaisseur de la couche gélatinée. Cette action se manifeste du reste avec plus d'intensité dans les parties les plus transparentes, ce qui produit un relief très apparent en même temps que les détails sont peu à peu rongés.

Emploi des sels mercuriques. — Parmi les sels mercuriques, le nitrate seul est susceptible de fournir des résultats utilisables pour l'affaiblissement des images aux sels d'argent.

Le nitrate mercurique, qui est un sel fondant à la température de 6°, est liquide à la température ordinaire. Pour qu'il n'ait pas d'action désorganisante sur la gélatine, il faut l'employer en solution diluée. On étend 10 centimètres cubes de sel fondu dans 200 centimètres cubes d'eau. Cette solution, qui peut être additionnée d'un excès d'eau sans donner de précipité de sel basique, affaiblit très rapidement les images argentiques ; mais la couleur de l'argent, qui ne paraît pas sensiblement modifiée quand on retire le cliché du bain, jaunit très notablement quand il a été lavé. Pour cette raison le nitrate mercurique ne peut pas être utilisé pratiquement.

Les autres sels mercuriques donnent, par réduction au moyen de l'argent du cliché, des sels insolubles qui rendent la couche opaque et blanche comme le bichlorure de mercure.

Outre les sels précédents, nous avons essayé toute une série d'autres sels métalliques dans lesquels le métal peroxydé jouait le rôle soit d'acide, soit de base.

Les *sels chromiques*, les *chromates*, les *arséniates*, les *vanadates*, les *tungstates*, etc.., etc.., nous ont donné des résultats négatifs. Les sels au maximum qui nons ont donné les meilleurs résultats comme affaiblisseurs sont ceux de peroxyde de cérium, et, parmi les divers sels cériques, le sulfate est celui qui nous a paru présenter le plus d'avantages.

Emploi des sels cériques. — Les sels cériques dont l'acide peut donner un sel d'argent soluble, tels que le sulfate et le nitrate, affaiblissent très rapidement les images aux sels d'argent sans produire aucun des inconvénients des sels ferriques. Le sulfate, qui est un sel commercial, est celui qui présente le plus d'avantages, le nitrate se réduisant du reste assez rapidement en simple solution aqueuse. Le sulfate cérique neutre précipite bien, il est vrai, en présence d'un excès d'eau, mais on évite facilement cet inconvénient en additionnant la solution d'une petite quantité d'acide sulfurique qui donne avec le sulfate cérique un sel acide n'ayant aucune action désorganisante, même en solution concentrée, sur la gélatine.

Le sulfate cérique peut être utilisé sans inconvénient en solution concentrée ; la rapidité de son action est proportionnelle au degré de concentration des solutions.

La facilité avec laquelle il se dissout dans l'eau, la grande stabilité de ses solutions acidulées par l'acide sulfurique, la rapidité avec laquelle il peut dissoudre l'argent lorsqu'il est en solution concentrée, son action très régulière à tous les degrés de concentration, enfin la possibilité d'utiliser les solutions jusqu'à épuisement et de conserver indéfiniment les solutions font de ce nouvel affaiblisseur un réactif d'un emploi très commode.

Il présente, en outre, l'avantage de pouvoir affaiblir les épreuves sur papier au gélatino-bromure d'argent sans colorer les blancs.

Affaiblisseur au sulfate de peroxyde de cérium. — La solution concentrée de sulfate cérique qui convient le mieux, pour être ensuite étendue suivant les besoins aux divers degrés de dilution, est celle à 10 % que l'on additionne, pour qu'elle puisse être étendue d'eau sans risquer de donner un sel basique, se déposant lentement, de 4 *centimètres cubes environ d'acide sulfurique pour* 100 *centimètres cubes de solution.* Cette addition d'acide n'a, du reste, comme nous l'avons vu plus haut, aucune action fâcheuse sur la couche, car il se forme finalement un sel à réaction très faiblement acide.

La solution à 10 % agit très énergiquement, et, malgré cette grande énergie, n'attaque pas la couche par places en faisant des coulures lorsqu'on examine le cliché par transparence, accident si fréquent, comme on le sait, avec le ferricyanure de potassium.

La rapidité de l'action peut être réglée à volonté en diluant plus ou moins le liquide.

Si l'on désire un affaiblisseur très rapide agissant plus vite sur les parties les plus opaques du cliché que sur celles les plus transparentes, on utilisera la solution de sulfate cérique à 5 %.

Conclusions. — En résumé, parmi les sels au maximum susceptibles d'affaiblir directement les images aux sels d'argent, ceux de peroxyde de cérium seuls nous ont paru présenter des propriétés vraiment intéressantes ; aussi l'emploi de la solution de sulfate cérique nous semble-t-il devoir être substitué avec de notables avantages au liquide de Farmer qui, non seulement ne peut pas être conservé en solution, mais présente d'autres inconvénients que nous avons signalés plus haut et dont le sulfate cérique est complètement exempt.

Quant aux réactions chimiques qui régissent l'action des différents sels au maximum sur l'argent des épreuves, elles se résument évidemment toutes à une dissolution de l'argent dans une partie de l'acide du sel au maximum au fur et à mesure que celui-ci se transforme en sel au minimum, d'après une équation analogue à celle que nous avons donnée à propos des sels ferriques.

Cette réaction se produit, selon toutes probabilités, toutes les fois que la chaleur de formation du sel au maximum est inférieure à la chaleur de formation du sel d'argent et c'est ainsi qu'il est possible d'expliquer pourquoi certains sels au maximum affaiblissent les images aux sel d'argent lorsque d'autres, ayant le même acide, sont sans action.

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE L'HUILE DE COTON

Par **M. B. A. Van Kettel** (1).

Dès 1897, j'avais indiqué une réaction nouvelle de l'huile de coton, réaction basée sur la présence, dans un certain nombre d'huiles grasses, de minimes quantités de pentosanes, tandis que les graisses d'origine animale n'en renferment pas. Ces pentosanes peuvent facilement être mises en évidence à l'aide d'une solution chlorhydrique de phloroglucine.

Peu après, mon attention a été attirée sur la réaction très remarquable due à Halphen, que je crois utile de rapporter en quelques mots. On introduit dans un tube à essais volumes égaux de l'huile à examiner, d'alcool amylique et de sulfure de carbone contenant 1 % de soufre en dissolution.

On plonge ce tube dans l'eau salée bouillante et l'on abandonne dix minutes à un quart d'heure. Au bout de ce temps, on observe la coloration : s'il s'est produit du rouge ou de l'orangé, la présence de l'huile de coton est démontrée.

Les nombreuses réactions colorées proposées pour l'huile de coton sont également provoquées par certaines huiles provenant de crucifères, de sorte que, dans ce cas, la recherche de l'huile de coton est sinon impossible, du moins très difficile.

Qu'il me soit permis de dire quelques mots encore au sujet de ma réaction.

Elle réussit le mieux lorsqu'on travaille de la manière suivante. Une dizaine de grammes d'huile sont versés dans un tube à essais, traités par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique d. 1,06 et chauffés pendant quelques instants, de manière que les vapeurs d'acide chlorhydrique arrivent en contact avec toute la masse d'huile. Après 10 minutes de repos, l'huile s'étant séparée complètement de la couche acide, on ajoute une solution chlorhydrique de phloroglucine, et l'on aperçoit distinctement, au bout de quelques minutes, à la surface de séparation des deux couches, un anneau rouge. La non-formation de cet anneau, au bout d'une demi-heure, prouve l'absence de pentosanes.

Parmi les huiles qui ne donnent pas la réaction, il convient de citer les suivantes : l'huile de cacao, l'huile d'arachides, l'huile de tournesol, l'huile de ravison et l'huile de lin.

Dans mon travail « sur la dissémination des pentosanes dans le règne végétal » (2), je n'ai pas mentionné l'huile d'olives. Cette huile, d'un prix élevé, est très sujette à des falsifications, et, pour pouvoir y constater la présence ou l'absence d'huile de coton, j'ai cru devoir m'assurer tout d'abord si elle ne donne pas lieu à la réaction des pentosanes. Cette étude n'est pas encore terminée, car je n'ai pas réussi à préparer moi-même de l'huile d'olives. Dans ces derniers temps, M. le professeur Welfers Bettink a bien voulu mettre à ma disposition une petite quantité d'huile d'olives qu'il avait pressée lui-même, et, d'autre part, j'ai reçu d'Espagne un échantillon

---

(1) *Pharmaceutisch Weekblad*, 1899, n° 35.
(2) *Berichte van de Nederl. Maatschappij ter Bevordering der Pharmacie*, octobre 1897.

provenant d'une huile qui a été fabriquée par une personne fort habile et digne de toute confiance.

Dans les deux cas, je n'ai pu obtenir la réaction des pentosanes, de sorte que je crois pouvoir conclure que l'huile d'olives pure est exempte de pentosanes ou bien qu'elle en renferme des quantités si minimes que la réaction ne se manifeste pas au bout d'une demi-heure.

Sous ce rapport, l'huile d'olives se rapproche de l'huile d'arachides, et dès lors la recherche de cette dernière devient difficile.

Cependant, nous possédons, par la méthode de Tortelli et Ruggeri [1], un moyen certain, pour déceler la présence de l'huile d'arachides dans l'huile d'olives. Mais je me hâte d'ajouter que, suivant Archbutt [2], l'huile de ravison contient également des traces d'acide arachidique.

Dans ce qui va suivre, je vais comparer la réaction d'Halphen avec la mienne, et, en même temps, je parlerai de la nouvelle réaction de Cavalli [3]. Celle-ci consiste à traiter l'huile de coton par un mélange formé de 2 grammes de résorcine, 20 centimètres cubes d'eau et 15 centimètres cubes d acide sulfurique ; après avoir secoué vivement, il y a production d'une coloration rouge qui passe promptement au vert d'abord, au bleu ensuite. C'est cette coloration bleue qui est l indice de la présence d'huile de coton.

Mes essais ont porté sur six échantillons d'huile de coton, telle qu'on la trouve dans le commerce.

Je me suis demandé tout d'abord s'il est indispensable, pour provoquer la réaction d'Halphen, de chauffer au bain de sel, et j'ai constaté qu'il suffit, pour avoir la coloration rouge, de chauffer au bain d'eau, pendant 15 *minutes*. En deuxième lieu, il m'a paru intéressant de rechercher si la présence d'alcool amylique est nécessaire, et j'ai trouvé que ce corps active l'apparition de la coloration rouge.

Finalement, j'ai voulu m'assurer si l'addition de soufre au sulfure de carbone est absolument nécessaire, et j'ai eu l'occasion d'observer que, en l'absence de ce corps, la réaction n'est pas bien nette, avec quelques huiles.

Ces recherches préliminaires ont été pleinement confirmées plus tard par Solstein, ainsi que par Raikow et Tscherwenowanow [4].

De plus, ces derniers avaient constaté que la coloration rouge prenait également naissance, en exposant le mélange d'huile de coton et de réactif à la lumière solaire, pendant quelques heures.

Dans mes essais, j'abandonnais le mélange d'huile et de réactif d'Halphen au bain-marie bouillant pendant 20 minutes.

Dans le tableau I, le signe + indique l'apparition de la coloration rouge, tandis que le signe — montre qu'elle ne s'est pas manifestée ; le signe ± indique que la réaction a été à peine perceptible.

TABLEAU I

	Halphen	V. Kettel	Cavalli	
Huile A	+	+	+	A = huile américaine brute (jaune).
» B	+	+	—	B = » exempte de stéarine
» C	—	+	+	C = huile égyptienne brute (jaune).
» D	+	±	—	D = Union.
» E	+	+	±	E = Miners White.
» F	+	±	—	F = Prima Summer Yellow.
Stéarine G	+	+	—	G = Stéarine de coton.

On voit que, pour l'échantillon C, la réaction d'Halphen est en défaut, tandis que ma réaction des pentosanes réussit très bien. Il est à prévoir, *a priori*, que la réaction d'Halphen ne se manifestera pas avec les huiles de coton d'un brun rouge foncé, et, effectivement, je ne suis pas parvenu à la provoquer dans ces conditions. J'avais mélangé, à cet effet, une certaine quantité d'huile de coton brute, brune, avec du charbon animal (sang), et, après l'avoir bien secouée, je l'avais filtrée. De la portion filtrée la plus claire, colorée encore un peu en brun, j'avais prélevé 25 centimètres cubes qui ont été mélangés avec 75 centimètres cubes d'huile d'arachide, ne donnant point, comme on sait, la réaction d'Halphen. Une certaine quantité du mélange ainsi obtenu a été additionnée du réactif, et le tout a été soumis à l'action du bain-marie bouillant, pendant une demi-heure.

(1) *Moniteur scientifique*. 1898, p. 725.
(2) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1898, p. 1009.
(3) *Zeitschrift für Nahrungsmittel Untersuchung*, 1898, p. 119.
(4) *Chemiker Zeitung*, 1899, 6 décembre.

Aucune coloration rouge n'a pu être observée ; tout au plus a-t-on pu voir, à la surface de l'huile, un anneau coloré en jaune rouge très faible. Mais la coloration rouge proprement dite ne se manifestait ni à la lumière incidente, ni à la lumière réfléchie.

Les huiles A, B et D soumises à un traitement semblable donnaient lieu à une coloration intense.

Je crois donc pouvoir conclure que l'huile de coton brute (brune) ne contient pas le corps dont la présence peut être décelée par le réactif d'Halphen.

En ce qui concerne la réaction de Cavalli, je n'en dirai qu'un mot : elle n'a aucune valeur, ou à peu près, comme le prouvent les résultats réunis dans le tableau I.

Le tableau II a pour but de montrer la valeur de la réaction d'Halphen et de la mienne, lorsqu'il s'agit de caractériser l'huile de coton ajoutée à une autre huile. Mes recherches ont porté sur une huile d'arachide additionnée de 5 et de 10 % d'huile de coton.

TABLEAU II

	Halphen 15 %	Halphen 15 %	V. Kettel 10 %	V. Kettel 5 %
Huile A	+	+	+	±
» B	+	+	±	±
» C	—	—	+	+
» D	+	+	+	—
» E	+	+	±	±
» F	+	+	±	—
Stéarine G	+	+	±	—

Il suffit d'examiner ce tableau pour se convaincre de la sensibilité de la réaction d'Halphen, sensibilité si prononcée, que le réactif en question est à même de déceler la présence de 1 % d'huile A dans le saindoux.

Pour caractériser l'huile de coton dans le beurre, j'avais dissous une certaine quantité de beurre dans la benzine, et, après avoir filtré la liqueur ainsi obtenue et chassé la benzine par évaporation, j'avais additionné la graisse, fondue, du réactif d'Halphen, et chauffé pendant une demi-heure au bain-marie bouillant. Sur vingt essais que j'avais faits, il ne m'a été possible de découvrir l'huile de coton que dans un seul cas.

Certaines huiles du commerce sont soumises à une série de manipulations destinées à améliorer l'odeur, la saveur et la couleur, et les huiles ainsi traitées donnent des résultats négatifs avec les réactions colorées. C'est ainsi que l'on soumet fréquemment les huiles de mauvaise qualité à l'action d'une haute température.

Holde et Pelgry avaient constaté que certaines huiles de coton, chauffées à 220-250° pendant une demi-heure, perdent leur propriété de produire la coloration rouge avec le réactif d'Halphen.

Pour voir si la réaction des pentosanes ne se produit pas également dans ces conditions, j'avais porté les huiles qui faisaient l'objet de mes recherches à 250°C. environ au bain de paraffine, pendant 30 à 40 minutes.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant :

	Halphen	V. Kettel
Huile A	—	±
» B	—	±
» C	—	+
» D	+	±
» E	—	±
» F	+	—
» G	—	—

MÉTALLURGIE. — ÉLECTROMÉTALLURGIE

Utilisation du minerai de fer pulvérulent obtenu par le procédé dit de « concentration ».

Par le **Prof. J. Wiborgh.**

(*Engineering*, 1899, p. 337.)

La méthode magnétique et les autres méthodes de séparation ont permis d'enrichir et d'améliorer les minerais de fer en supprimant les éléments inutiles et encombrants ; de plus, par l'emploi de ces méthodes, les pertes provenant du travail sont beaucoup plus faibles, surtout lorsqu'il s'agit de minéraux magnétiques. Cependant, les avantages de ces opérations sont bien modifiés en ce que le produit concentré se présente ordinairement sous la forme de poudre relativement fine, ce qui limite son utilisation pour le fondeur, lorsqu'on la compare à celle provenant de minerais plus pauvres, obtenus en masses plus grandes ; c'est pourquoi il importe de savoir quelle est la meilleure manière de traiter ce minerai.

Les minerais de fer réduits en poudre par concentration s'emploient de diverses manières :

I. — Par addition directe aux charges dans le haut-fourneau.
II. — Par agglomération avant de charger dans le haut-fourneau.
III. — Comme matière d'affinage ou de doucissage dans le four à sole.
IV. — Pour la production de loupes de fer directement au four à sole.

C'est dans le même ordre que nous allons passer en revue ces différents emplois.

I. — Emploi direct dans le haut-fourneau

La proportion de minerai fin qu'on peut employer dans le haut-fourneau est sujette à varier selon les conditions du travail et du chauffage, mais ne peut pas, dans la plupart des cas, être très grande, car elle se trouve limitée par la tendance du minerai, principalement quand il a une haute densité, comme la magnétite pulvérisée, à envahir la charge de coke et à descendre aux tuyères sans être parfaitement réduit, et même à former des concrétions ou échafaudage par adhésion aux parois du fourneau. Comme exemple de la conduite des concentrés, nous donnons plus loin les résultats d'expériences faites, en 1898, au haut-fourneau de Widlitz, dans le gouvernement d'Olonetz, en Russie. Celles-ci furent dirigées par le Dr Blankett, le savant ingénieur métallurgiste de l'Ecole des Mines de Stockholm.

Les matériaux fondus comprenaient les concentrés obtenus par séparation magnétique d'une magnétite pauvre de Walimäki, en Finlande, d'un minerai magnétique en gros morceaux, mais plus pauvre, provenant du même endroit, et de minerais de Tahipala, dont voici la composition :

	Minerai concentré Valimäki	Minerai en blocs Valimäki	Gros minerai Taïpala		Minerai concentré Valimäki	Minerai en bloc Valimäki	Gros minerai Taïpala
Fe^2O^3	»	»	48,30	CO^2	4,00	7,65	1,81
Fe^3O^4	72,32	51,48	»	MgO	4,42	8,14	traces
SiO^2	11,26	21,70	19,74	P	traces	0,03	0,87
TiO^2	4,65	7,40	»	S	0,99	traces	0,09
Al^2O^3	4,81	2,07	2,47	H^2O	»	»	20,00
MnO^2	0,19	0,13	4,72	Fer métallique	52,06	37,06	33,79

Pendant les essais, on fit usage des hauts-fourneaux soufflés à l'air froid, les fourneaux à air chaud étant alors en reconstruction. La proportion du concentré dans la charge était augmentée graduellement. Dans ces conditions, il ne se forma pas de concrétions, mais la descente de la charge, souvent irrégulière, causait le refroidissement et l'engorgement du fourneau. Cette irrégularité disparaissait quand une charge de charbon de bois menu était suivie d'une ou plusieurs autres charges de plus gros morceaux ; et quand on prenait la peine de fournir une charge plus régulière de charbon, le fourneau tirait plus régulièrement. Pendant la semaine du 18-25 avril 1898, on fondit le concentré seul sans aucune irrégularité. Dans ces conditions, il semble que, dans la fusion de concentrés lourds et riches, il serait préférable de se servir de charbon plus menu que celui qu'on emploie pour du minerai plus fin et moins dense, tel que les minerais boueux, le minerai pourpre (1), etc. Cette combinaison ne peut cependant réussir que dans les fourneaux de faible hauteur, parce que, dans un fourneau élevé, le remplissage serré de la charge entraîne nécessairement un tirage trop lent et une trop grande production d'oxyde de carbone provenant du contact prolongé du gaz de la zone réductrice avec le charbon de la partie supérieure.

Irrégularité due à l'agglomération du minerai en massifs ou en échafaudages. — On sait, par expérience, que le minerai très divisé et la poussière de minerai adhèrent immédiatement aux parois chaudes du

(1) Produit du grillage des pyrites de fer.

fourneau, et s'accumulent graduellement en grandes masses, qui, tombant dans la région du creuset, lorsqu'elles sont détachées par la pression de la charge supérieure, ne rencontrent qu'une quantité insuffisante de combustible pour effectuer leur complète fusion, ce qui détermine la production de fonte froide. Cette tendance à former des concrétions ou des échafaudages est la principale cause qui restreint l'usage de grandes quantités de minerai pulvérisé dans le haut-fourneau ; mais il y a quelques distinctions à faire. Ainsi, la tendance à l'échafaudage est plus grande avec du petit qu'avec du gros minerai ; avec des minerais de grosseur égale, elle est plus grande avec ceux de densité faible qu'avec ceux de densité élevée ; et, avec ceux qui contiennent des éléments fusibles, elle est plus grande qu'avec ceux qui contiennent des constituants réfractaires. D'autres conditions qui influencent le résultat sont le profil intérieur du fourneau et la nature plus ou moins réfractaire des matériaux employés pour le garnissage intérieur. Dans le cas de Vidlitz, cité plus haut, l'angle des étalages, au-dessus des tuyères, était de 75°, et, plus haut, il était réduit à 70°, disposition qui pourrait paraître, *a priori*, tout à fait mauvaise pour l'emploi du minerai pulvérulent. Néanmoins, le fourneau fonctionna bien, même avec les concentrés seuls, tout le temps qu'on employa l'air froid. Mais, lorsque les réchauffeurs furent réparés, et que l'air fut soufflé à 450 ou 500° centigrades, l'échafaudage commença, et continua sans grande modification jusqu'à ce que le creuset et les tuyères fussent complètement hors d'usage. On n'obtint aucune amélioration, même en réduisant la proportion du concentré dans la charge de 30 $^0/_0$. On attribua la difficulté à l'échauffement excessif du creuset et des étalages ; sans ces conditions, le minerai réduit en poudre fine s'attachait à la paroi du fourneau ; mais on observa que la poudre fine du minerai boueux était une cause d'accident bien plus grande que la magnétite compacte.

Comme mesure préventive contre l'échafaudage des matières qui nous occupent, on a conseillé de construire des fourneaux à parois cylindriques, ou avec un angle d'étalages de 90°, mais il est facile de voir que l'adoption de ce profil rencontrerait de grandes difficultés. En effet, ou bien il faut que le fourneau soit de petite dimension, ou bien, s'il est de grande capacité, il faudrait le faire inutilement trop large, et le tirage rapide nécessité par une telle forme s'adapterait mieux à la production de fonte de fer pour l'usage de la forge, ou de fontes malléables, plutôt qu'à la production de fonte siliceuse ou manganésée. Et même, bien que les concentrés magnétiques soient un peu plus facilement réductibles que les minerais similaires sous forme de loupes, on peut se demander s'ils ne seraient pas employés d'une manière plus avantageuse dans les conditions de tirage forcé nécessitées par la forme cylindrique des étalages.

Les concentrés riches et denses, de même que les minerais fins, ont cependant été employés sans difficulté en plusieurs occasions, comme, par exemple, aux anciennes usines de Högfors, où les concentrés obtenus par lavage des minerais pauvres de Norberg étaient passés au haut-fourneau jusqu'à concurrence de 30 $^0/_0$, et à Bagga jusqu'à concurrence de 25 $^0/_0$, le minerai de cette dernière localité étant obtenu par séparation magnétique au moyen de l'appareil Gründal. Certains minerais de Grängesberg, broyés et grillés, tombaient immédiatement en morceaux, mais on n'a pas eu de grandes difficultés avec eux. C'est pourquoi je considère que l'addition des concentrés au delà de 50 $^0/_0$ de la charge peut régulièrement se faire dans des fourneaux à angle de 83 à 84°. Le lavage du minerai pulvérulent, dans le but d'augmenter sa réductibilité, est de moindre importance que lorsqu'il s'agit du même minerai en blocs, excepté, bien entendu, lorsqu'il contient du soufre, et qu'alors le lavage est nécessaire. A Bagga, les concentrés sont grillés dans un petit four à réverbère. Un autre inconvénient de l'emploi du minerai pulvérisé est la perte causée par la poussière dans les gaz. Sous ce rapport, les étalages cylindriques seraient très désavantageux à cause de la rapidité du courant ascendant au travers des étalages, vitesse qui serait évidemment plus grande que dans un fourneau de moindre diamètre aux étalages. A Vidlitz, où la charge ne se composait que de concentrés magnétiques et de minerai boueux, 8 à 10 $^0/_0$ du minerai pulvérisé étaient entraînés avec les gaz du gueulard.

II. — Agglomération avant la fusion dans le haut-fourneau

Dans le but d'éviter les inconvénients qu'entraîne l'usage de minerai fin dans le haut-fourneau, de nombreuses méthodes ont été proposées et essayées, avec plus ou moins de succès, pour lui donner la consistance de masses ou blocs cohérents avant de le soumettre à la fusion. Dans certains cas, elle peut se faire sans addition de matière étrangère, mais, comme règle générale, il est nécessaire d'employer quelque matière liante. Il existe une assez grande quantité de matières parmi lesquelles on peut choisir dans ce but. Mais une condition est nécessaire : c'est qu'il ne faut rien employer qui puisse nuire au produit ou au fourneau, ce qui exclut toute substance comme le gypse, susceptible d'introduire du soufre dans la fonte, ou le chlorure de magnésium, qui, en dégageant du chlore ou de l'acide chlorhydrique dans les gaz du haut-fourneau, pourrait détériorer les parties métalliques des réchauffeurs d'air et des chaudières.

Les principales méthodes que nous avons essayées sont les suivantes :

Agglomération par la chaleur seule sans matière liante. — Les minerais pulvérisés qui ne sont pas particulièrement riches, et qui contiennent facilement des silicates fusibles, tels que de la hornblende, peuvent être agglomérés par chauffage dans un four à réverbère jusqu'au point nécessaire pour produire un commencement de fusion de ces minéraux accessoires ; mais, pour obtenir un résultat similaire avec des concentrés magnétiques riches, il faudrait premièrement les mêler avec une de ces matières, comme, par exemple, avec de la scorie de haut-fourneau aisément fusible. Cependant, ces méthodes sont coûteuses, parce que la température à laquelle il faut chauffer le mélange est plus élevée, et le temps nécessaire plus long que pour la méthode ordinaire de calcination du minerai. Elles ont été employées à la mine Cornelia à Stolberg, et à Valimäki, en Finlande. On mélange le minerai pulvérisé avec de l'eau, et la masse humide est moulée en briques, qui, lorsqu'elles sont sèches, sont suffisamment cohérentes pour être chargées dans des fours et cuites en masses, d'une résistance et

d'une dureté considérables. On obtient les meilleurs résultats quand le minerai, qui doit être en poudre très fine, n'est pas très riche, et qu'il contient 50, ou, au plus, 60 % de fer, le reste étant constitué par des silicates fusibles.

Cette méthode a été également essayée à Vidlitz. Le mélange était moulé en petites masses cylindriques, qui étaient cuites avec du poussier de charbon au four Schedinska, qu'on emploie généraalement dans la localité pour calciner les minerais de fer. A Stolberg, le minerai finement pulvérisé, obtenu par lavage, était moulé en briques avant d'être cuit.

Agglomération du minerai fin avec de la chaux. — La chaux caustique est la meilleure matière liante pour les minerais de fer pulvérulents, principalement pour ceux qui contiennent une quantité notable de silicates de fer ou de silice. Les briquettes faites avec ces matières deviennent plus dures en restant continuellement exposées à l'air, d'abord par l'effet de la conversion de la chaux en carbonate, puis en silicate, et de l'intime mélange de la matière réductrice dans la masse, qui tend à faciliter le travail au haut-fourneau.

Pour ce dernier motif, dans le traitement des silicates différemment réductibles, tels que les scories de fourneaux, il est quelquefois préférable de les réduire en poudre et de les mouler avec de la chaux et un peu de poussier de charbon de bois en forme de briquettes, qui fournissent une scorie convenable pour l'opération au haut-fourneau.

Agglomération du minerai avec des matières charbonneuses et cuisson du mélange. — On sait depuis longtemps que les matières pulvérulentes, mêlées avec du goudron, de la résine, ou du charbon bitumineux, et fortement chauffées, donnent, lorsqu'elles sont refroidies, des masses dures et compactes. C'est ce procédé que Weissmann a appliqué, il y a environ dix ans, à la production de ce qu'il appelait *coke de minerai,* et qui consistait en un mélange de minerai réduit en poudre avec 20 % de poussier de charbon et 5 % de brai, en pressant le mélange sous forme de blocs, qu'on cuisait à haute température appliquée lentement. Toutefois, ce procédé se trouva être trop coûteux au point de vue pratique ; mais l'idée nous est revenue sous une forme plus simple. Elle consiste à faire un mélange de charbon de bois menu et de minerai pulvérisé.

Des expériences suggérées par M. Carl Ericsson, et faites dans cette direction par M. C. C. Dalerus, aux cokeries d'Islinge, avec la magnétite concentrée aux usines de Lulea, ont donné d'excellents résultats. Le minerai pulvérisé, dont les grains avaient un diamètre d'environ 1 millimètre, et contenaient à peu près 70 % de fer, ont donné, après avoir été mêlés avec 30 à 40 % de charbon, un produit qui était dur et compact, et pouvait être arrosé d'eau de la même manière que le coke ordinaire de bonne qualité. Par la cuisson, le minerai est réduit en oxyde ferreux mélangé de fer métallique, et ne montre pas une grande tendance à passer à un état supérieur d'oxydation, même lorsqu'il est exposé à l'air pendant un temps considérable.

Avec les minerais facilement réductibles, cependant, il est probable qu'il y aurait une plus grande production de fer métallique, qui s'oxyderait rapidement au contact de l'eau, ou après une longue exposition à l'air atmosphérique, et dont le résultat serait la diminution de résistance des briquettes.

Toutefois, j'ai été favorablement impressionné par les résultats des expériences faites en Allemagne sur la cuisson des minerais pulvérulents, grâce à la simplicité de la méthode, et j'ai étudié le sujet au point de vue thermo-chimique, dans le but de déterminer les quantités de chaleur qu'exige le procédé.

L'unité de magnétite contient 0,7242 de fer et 0,2758 d'oxygène, et, comme l'unité d'oxygène dans la conversion du fer en magnétite développe 4 326 calories, l'absorption de chaleur dans la réduction d'une unité de magnétite en fer métallique sera de 4 326 × 0,2758 = 1 194 calories ; tandis que la réduction, si elle est faite au carbone, consommera $\frac{1}{16}$ O × 2758 = 0,207 de carbone, en produisant $\frac{28}{16}$ O × 2758 = 0,482 calories, d'où une perte de chaleur de 1 194 — 512 = 682 calories. Le protoxyde de carbone produit est cependant susceptible, quand il est brûlé, de développer 2403 × 0,482 = 1 058 calories, de telle sorte que le résultat final sera de 1 158 — 682 = 476 calories nécessaires pour chauffer les conduites et les parois du four par unité de magnétite réduite. Cependant, ce sont des chiffres extrêmes, parce qu'ils supposent la réduction complète du minerai, qui n'est pas vraisemblable, la température ordinaire des fours n'étant pas suffisamment élevée ; mais il n'en reste pas moins vrai que toute réduction, même partielle, correspond à une perte de carbone, qui se traduira elle-même par une moindre consommation de combustible au haut-fourneau ; du moins, il est permis de le supposer. Mais j'ignore si l'on a jamais fait aucun essai de fusion avec ce genre de minerai partiellement réduit.

Parmi les causes qui paraissent pouvoir produire des irrégularités dans le travail, on peut mentionner la difficulté de mélanger le minerai et le charbon de manière à assurer un produit de richesse uniforme ; il y a lieu d'envisager le cas où de telles mixtures se contracteraient moins que le charbon seul à la cuisson, ce qui rendrait le défournage difficile. Il faudrait également étudier le rôle plus ou moins scorifiant de la poussière de minerai sur les parois du haut-fourneau. Enfin, pendant la fusion, ce *coke de minerai* ne peut-il descendre jusqu'au niveau des tuyères sans avoir subi d'altération ; et, en ce point, ne peut-il se produire une combustion partielle du carbone aussi bien que du fer réduit dont le mélange est formé ? Ce sont autant de questions qu'il reste à élucider.

III. — Emploi du minerai pulvérisé au four a sole

Des expériences, sur la substitution du minerai pulvérisé au minerai en blocs dans le four à sole ont été faites par le Dr H. Tholander, dans le four à sole basique de l'aciérie de Hofers, en septembre 1897. La matière employée était du minerai concentré provenant de l'usine de séparation magnétique de

Lulea, qui contient 72 % de fer et 0,1 % de phosphore; la grosseur moyenne des grains était d'environ 1 millimètre.

Quatre charges successives furent faites. Les trois premières étaient composées de fonte, de scraps et de minerai concentré, et furent travaillées de la même manière que celles où l'on emploie couramment le minerai de Kungsgruvfa en gros morceaux. Dans la quatrième charge, la fonte et le minerai concentré furent seuls employés avec un peu de chaux ; les additions finales de ferro-manganèse et de ferro-silicium étant faites à la façon ordinaire.

La charge finale consistait en 11,1 tonnes de fonte et 1,22 tonne de minerai concentré. Cette quantité de métal, d'après l'expérience précédente, aurait dû fournir environ 92 % de son poids en lingots, soit 10,212 tonnes, comme maximum. Le poids réel obtenu fut, cependant, de 10,874 tonnes, avec un excédent de 0,662 tonne, retiré de 1,212 tonne de minerai ajouté, correspondant à une réduction de 57 sur 72 unités, soit une utilisation de 57 % du fer contenu dans le minerai.

Le temps nécessaire pour travailler cette charge fut environ double de celui nécessaire à l'opération avec scraps ; mais le Dr Tholander considère que, avec une plus grande expérience de la méthode, ce temps pourrait être probablement réduit, et qu'il serait également possible de porter le poids de minerai employé de 11 à 15 % du poids de la fonte.

La composition des lingots était la suivante :

	Pour cent
Carbone	0,12
Manganèse	0,33
Phosphore	0,027
Soufre	0,003

Une autre application, due à M. Brinell, est un perfectionnement du procédé d'Ellershausen, et consiste dans l'incorporation du minerai avec le métal au moment de la coulée. Un moule est en partie rempli de métal fluide provenant d'une poche, et, quand il est sur le point de se solidifier, on verse une certaine quantité de minerai fin par dessus. On répète cette opération jusqu'à ce que le moule soit plein.

On peut ajouter de 12 à 15 % de minerai sans diminuer notablement la cohésion de ces lingots que l'on peut employer, au lieu de fonte, dans la charge du four à sole. Les concentrés riches et lourds conviennent parfaitement pour cet usage.

IV. — Réduction directe des minerais pulvérulents.

Comme il est possible d'obtenir du minerai concentré contenant plus de 70 % de fer et, pratiquement, exempt de matières terreuses, il semble tout à fait inutile de commencer par le convertir en fonte lorsqu'il s'agit d'obtenir, en fin de compte, du fer ou de l'acier. Cette matière est, en effet, spécialement propre à la production directe de loupes de fer capables de remplacer les scraps au four à sole. Dans ce but, l'auteur a imaginé un modèle spécial de four. Celui-ci est formé d'une chambre de chauffe, dans laquelle le minerai pulvérisé, introduit par une trémie de chargement, est porté à une haute température par les flammes perdues, et une sole réductrice avec une trémie pour l'introduction du poussier de charbon.

Le chauffage est réalisé en partie par du gaz à l'eau, préparé dans un appareil distinct, et en partie par la combustion de l'oxyde de carbone provenant de la réduction du minerai par le charbon de bois. La substructure comprend un système de conduites de récupération et une sorte de réservoir en tôle où les loupes de fer doivent être abandonnées au refroidissement à l'abri de l'air.

Le système de chauffage est le suivant : Le gaz, venant du générateur par une conduite, passe à travers le réservoir en tôle, où il refroidit complètement les loupes de fer réduites de la charge précédente, puis, à travers le récupérateur, dans la chambre à réduction par deux buses rectangulaires disposées près de la voûte. Le gaz produit dans la chambre de réduction passe par un carneau vertical, où il est brûlé par l'air provenant d'une tuyère reliée à la conduite principale de la machine soufflante. Les flammes perdues passent par des carneaux au-dessous de la chambre de chauffe et finalement, par l'intermédiaire du récupérateur, dans la cheminée d'appel.

La charge de minerai est poussée à travers un passage dans une chambre de réduction, et étalée sur la sole, où elle peut être soumise à un nouveau chauffage, s'il est nécessaire, en brûlant le gaz de générateur sous la voûte, au moyen de l'air fournipar la tuyère.

La réduction peut alors être effectuée par le gaz ou le carbone seul, ou bien par une combinaison des deux méthodes, le charbon de bois étant introduit par une trémie de chargement et mélangé au minerai par râblage à travers la porte de travail. Après réduction finale par le charbon de bois, les loupes obtenues se présentent sous forme d'agrégations de petites masses cohérentes de fer. On les retire de la chambre et les introduit dans le réservoir dont j'ai parlé tout à l'heure, où elles sont refroidies par le gaz venant directement du générateur. Lorsqu'elles sont froides on les retire par une porte de fond.

La matière réduite, qui ne change que très lentement à l'air, se compose d'un mélange de fer et de poudre de charbon, qu'on peut séparer par un courant d'air, ou avec un séparateur magnétique.

Pour l'emploi au four à sole, on peut la charger dans des boîtes en fonte ou en tôle de fer ; on peut encore l'agglomérer par compression en masses solides et résistantes, que l'on emploie exactement comme les scraps.

Sur la teneur en oxygène de l'acier.

Par M. L. Romanoff.

(*Stahl und Eisen*, 1899, p. 265).

Bien que la présence de très faibles quantités d'oxygène diminue dans de fortes proportions la résistance de l'acier au laminage, le dosage de cet élément est très rarement pratiqué dans les laboratoires métallurgiques. Il faut en chercher la cause dans les difficultés mêmes que présente ce dosage, qui exige un temps considérable et le maniement d'appareils compliqués.

Ayant eu à examiner un certain nombre d'aciers brûlés à la mise en marche de nos fours Martin, j'ai été conduit à déterminer leur teneur en oxygène. En général, la quantité d'air admise dans le laboratoire du four est de 10 $^0/_0$ supérieure à la quantité théorique, afin de réaliser une combustion complète des gaz. Dans les fours du système Vacelet que nous avions construits, les gaz doivent être brûlés beaucoup plus vite, parce que le combustible (résidus de naphte) y est introduit sans aucune préparation, contrairement à ce qui se passe pour les gaz de gazogène. On n'arrive à ce but qu'en introduisant dans le four un excès d'air qui atteint 25 $^0/_0$. Au début de notre marche, ce mode de travail nous avait donné des aciers brûlés.

C'est le professeur Ledebur (1) qui, le premier, a indiqué une méthode de dosage de l'oxygène. Il a dosé cet élément dans différents types de fers et d'aciers et il a déterminé l'influence qu'il exerce sur les propriétés physiques du métal. Malheureusement, depuis cette époque, les progrès analytiques ont été à peu près nuls.

Deux ou trois mémoires de Ledebur (2), un travail de Gladky (3) et quelques notes isolées (4), tels sont les seuls documents que nous possédions sur cette question si importante.

Avant d'indiquer les méthodes que nous avons à notre disposition pour doser l'oxygène dans l'acier, je dois faire remarquer que toutes présentent des causes d'inexactitude, et qu'elles exigent des manipulations fort compliquées. Ces méthodes peuvent être classées en trois groupes.

La première méthode repose sur la propriété que possède le chlore sec d'agir sur le fer sans agir sur son oxyde. On dirige donc un courant de chlore sec sur la tournure ou la limaille d'acier, de manière à déplacer le fer sous forme de chlorure. Malheureusement, le résidu ne consiste pas seulement en oxyde de fer ; il contient également le carbone, l'oxyde de manganèse et une série d'autres combinaisons inattaquables par le chlore.

La seconde méthode est basée sur l'emploi d'un agent dissolvant, tel que le sulfate ou le chlorure de cuivre, l'iode, le brome, le bichlorure de mercure, etc. Mais, ici encore, le résidu de la dissolution n'est pas formé d'oxyde de fer pur ; il contient également le carbone, l'oxyde de manganèse, des combinaisons phosphorées et sulfurées du fer, etc.

La troisième méthode, imaginée par Ledebur, consiste à faire passer sur la tournure d'acier chauffée au rouge un courant d'hydrogène pur et sec, et à peser l'eau formée. Il va de soi que l'échantillon soumis à cet essai doit être, au préalable, parfaitement nettoyé. Si le métal contient un peu d'oxyde de manganèse, cette méthode présente une cause d'erreur. La détermination de l'oxyde de fer présente seule un réel intérêt, puisque, d'après Ledebur, c'est lui seul dont l'action est nuisible (5). Suivant cet auteur, en effet, l'oxyde de manganèse se trouve, dans l'acier fondu, simplement à l'état de mélange mécanique, tandis que l'oxyde de fer s'y trouve à l'état dissous.

Par une combinaison de la troisième méthode avec les deux précédentes, on pourrait obtenir des résultats exacts ; mais un pareil procédé serait d'une complication excessive, et il ne faut pas y songer dans la pratique.

Je dirai quelques mots d'une autre méthode, due à Tucker (6). Elle consiste à mélanger la limaille d'acier avec du charbon pulvérisé et à calciner le tout dans un creuset. On pèse l'acier avant et après calcination, et la perte de poids représente l'oxygène. Outre que, dans cette méthode, il est nécessaire d'opérer sur une grande quantité d'échantillon (1 kilogramme environ), on est obligé de ne pas tenir compte des gaz dissous dans l'acier. Cette seule circonstance peut fausser les résultats de 50 et même de 100 $^0/_0$.

Après avoir essayé toutes les méthodes de dosage que je viens de décrire, j'en suis arrivé à me convaincre que celle de Ledebur (chauffage dans un courant d'hydrogène), est la seule acceptable. J'ai négligé, dans toutes mes analyses, de chauffer au préalable l'échantillon dans un courant d'azote. Outre que cette opération complique singulièrement l'analyse sans en changer sensiblement les résultats, je ferai remarquer qu'il est très difficile de préparer de l'azote absolument exempt d'oxygène. D'après Ledebur, le chauffage préalable dans l'azote a pour but de chasser les hydrocarbures qui souillent toujours l'échantillon ; mais, sans l'avoir pratiqué, j'ai obtenu sensiblement les mêmes résultats que Ledebur. Je me borne à laver l'échantillon à l'alcool et à l'éther, puis à le sécher dans un exsiccateur. Dans quelques cas spéciaux, sur lesquels je reviendrai tout à l'heure, j'ai cependant procédé à un chauffage préalable dans l'azote. Quant à la présence d'hydrocarbures dans l'acier pendant le chauffage dans l'hydrogène, je ne l'attribue pas à l'huile ou à la graisse apportées par l'outil ou la lime, mais à une cause toute différente dont je parlerai plus loin.

(1) *Stahl und Eisen*, 1882, p. 193.
(2) *Stahl und Eisen*, 1883, p. 502; *Chemiker Zeitung.*, 1885, p. 17. — (3) *Stahl und Eisen*, 1893, p. 293.
(4) B. C. Calvert, *Comptes rendus*. LXX, p. 453. — Akerman, *Stahl und Eisen.*, 1883, p. 149. — Stummer, *Pogg. Ann.*, LXXXII, p. 136. — Gruner, *Ann. Chim. Phys.*, 4e série, XXVI, p. 5. — Platz, *Stahl und Eisen*, 1885, p. 471. — Gladky, *Monit. Scient.*, 1899, p. 755.
(5) Ledebur, *Moniteur scientifique*, 1885, p. 732. — (6) E. Tucker, *Iron and Steel Institute*, 1881, p. 205.

Je n'entrerai pas dans la description détaillée des méthodes de séchage et de purification de l'hydrogène et de l'azote ; je me borne à dire que j'ai suivi exactement les indications de Ledebur. Aux résultats que j'ai obtenus, et qui sont consignés dans le tableau ci-après, j'ai joint quelques observations sur la manière dont le métal se comporte au laminage. Ces observations, bien que toujours un peu vagues, me semblent néanmoins dignes d'attention.

J'ai cru également intéressant de placer, en regard des dosages d'oxygène, la densité des différents aciers soumis à l'essai. A ce sujet, je ferai remarquer que la densité n'est pas tant influencée par la quantité absolue de métalloïdes étrangers (et en particulier d'oxygène), que par l'état sous lequel cet oxygène existe dans le métal, surtout lorsqu'il s'agit d'acier obtenu sur sole. Dans ce cas, en effet, le bain d'acier qui contient à la fois du carbone et de l'oxygène à très haute température, ne peut conserver l'état de repos ; l'oxyde de carbone se forme proportionnellement à la température et à la quantité d'oxygène que renferme la charge. Au refroidissement, l'acier ne peut dégager tout cet oxyde de carbone, et il en reste toujours une certaine quantité à l'état de mélange mécanique ([1]), ce qui explique les faibles variations de densité du métal.

Pour la détermination des densités, j'ai opéré sur l'acier pulvérisé. L'échantillon était passé à travers deux tamis de 1 millimètre et de 2 millimètres respectivement, de manière à obtenir des grains de même grosseur. Ces grains étaient agités soigneusement dans l'eau, après quoi l'air était aspiré au moyen d'une pompe. J'ai toujours opéré sur l'acide non laminé, qui a l'avantage de présenter une structure aussi uniforme que possible.

Numéros	Carbone p. 100	Phosphore p. 100	Manganèse p. 100	Soufre p. 100	Oxygène p. 100	Densité	Au laminage	Résistance électrique
—	0,08	0,07	0,20	0,08	0,29	7,69	Brisé	—
496	0,107	0,04	0,57	0,03	0,19	7,79	Fortes tapurcs	—
498 (*a*)	0,25	0,01	0,54	0,03	0,15	7,85	—	11,09
572 (*a*)	0,25	0,02	0,55	0,04	0,29	7,72	—	11,28
516	0,10	0,04	0,50	0,07	0,11	7,92	Bon	—
503	0,10	0,08	0,55	0,06	0,25	7,84	Fortes tapures	—
526	0,095	0,02	0,37	0,06	0,22	7,78	id.	—
540	0,10	0,04	0,38	0,07	0,16	7,82	Lamelleux	—
547	0,095	0,04	0,49	0,05	0,11	—	Bon	—
550	0,105	0,05	0,49	0,03	0,14	—	Quelques tapures	—
551	0,09	0,06	0,32	0,04	0,16	7,87	id.	—
553	0,095	0,08	0,39	0,04	0,13	7,80	id.	—
555	0,10	0,05	0,44	0,03	0,13	7,87	id.	—
570	0,095	0,02	—	—	0,03	8,08	Bon	—
581	0,105	0,06	0,46	—	0,09	7,97	id.	—
583	0,10	0,04	0,42	0,03	0,02	8,08	id.	—
616	0,085	0,01	0,37	—	0,00	—	id.	—
654	0,11	—	—	—	0,00	—	id.	—
576	0,095	0,06	0,50	—	—	7,76	Lamelleux	—
750	0,09	0,035	0,24	0,05	—	7,77	Brisé	—
(*b*)	0,43	0,02	0,61	0,03	0,07	—	—	—
(*c*)	—	—	—	—	0,05	—	—	—

Des résultats consignés dans le tableau ci-dessus nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

I. — La teneur en oxygène varie de 0 à 0,29 %. Ce dernier chiffre paraît être un maximum. On peut donc admettre, conformément aux remarques de Ledebur, que 0,29 % correspond à la limite de solubilité de l'oxydule de fer (1,30 %) dans l'acier.

II. — Un acier, pour se bien comporter au laminage, ne doit pas contenir plus de 0,10 % d'oxygène.

III. — Les teneurs en oxygène présentent un rapport très net avec la variation de densité.

Ainsi, nous voyons qu'un acier facilement laminable, qui renferme au maximum 0,11 % d'oxygène, présente une densité minimum de 7,90. Un acier de qualité moyenne, avec une teneur en oxygène de 0,11 à 0,20 %, présente une densité variant de 7,90 à 7,80. Un acier contenant plus de 0,20 % d'oxygène et présentant une densité inférieure à 7,80, doit être considéré comme se comportant très mal au laminage.

Il est assez curieux de noter que les charges n°s 498 et 572, destinées à faire du fil télégraphique, ont donné des résultats assez différents au point de vue de la résistance électrique. La charge n° 498, avec une teneur en oxygène de 0,15 % et un poids spécifique de 7,85, a donné, pour un fil de 4 millimètres, une résistance de 11,09, ce qui répond aux exigences de l'administration des télégraphes. Au contraire, la charge n° 572, avec une teneur en oxygène de 0,29 % et une densité de 7,72, a donné une résistance de 11,28, inférieure de 0,19 à la normale. On peut en trouver précisément la cause dans la moins grande densité du métal, qui provient elle-même de sa plus haute teneur en oxygène.

Pour étudier d'un peu plus près l'importance du rôle que joue l'oxygène dans l'acier, j'ai entrepris

(1) C. G. Muller, *Berichte*, 1881, n° 1 ; 1893, n° 12. — *Stahl und Eisen*, 1882, p. 531 et 1883, p. 443. — A. Ledebur, *Stahl und Eisen*, 1883, p. 599. — L. Troost et N. Hautefeuille, *Comptes rendus*, LXXVI, p. 482. — L. Cailletet. *Comptes rendus*, LXI, p. 850.

(*a*) Acier pour fils télégraphiques.

(*b*) Acier pour rails.

(*c*) Acier extra-doux.

une série de dosages d'oxygène sur une même charge d'acier pendant les différentes phases de son affinage. Je comptais déterminer ainsi pour quelle raison un type donné d'acier renferme plus d'oxygène que d'autres. Je suis arrivé, par la même occasion, à fixer exactement le rôle du ferro-manganèse dans l'affinage de l'acier.

Dans ce but, j'ai choisi la charge n° 616. Elle était composée de 2457 kilos de scraps d'acier et de 819 kilos de fonte provenant de la Cie de Novorossijsk. Ces matières premières avaient été choisies en raison de leur très faible teneur en silicium, soufre et phosphore, en sorte que l'influence de ces éléments n'entrât pas en jeu dans les expériences en question.

Toutes les 10 minutes on prélevait une éprouvette. Les deux premières furent prises sur le métal froid, les autres aux différentes phases de l'affinage.

La première addition, faite à 6 h. 45, comprenait 12,3 kilos de ferro-manganèse ; la seconde, à 7 h. 5., 24,6 kilos de ferro-manganèse. La charge initiale était complètement fondue à 5 h. 50., heure du premier échantillonnage. La coulée eut lieu à 7 h. 15.

Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau ci-dessous. J'avais déjà remarqué que la perte de poids que subit la limaille chauffée dans l'hydrogène est supérieure au poids d'eau recueillie, et j'ai attribué cette différence au dégagement des gaz dissous dans le métal. J'ai donc consigné ce résultat en même temps que la teneur en oxygène.

Opération Martin. — Charge n° 616

Heure de la prise d'essai	Oxygène %	Gaz dissous %	Observations
5 h. 50	0,14	0,52	métal incomplètement fondu
6 h. 00	0,19	0,39	métal incomplètement fondu
6 h. 10	0,39	0,65	métal fondu
6 h. 20	0,34	0,56	
6 h. 30	0,27	0,45	
6 h. 40	0,21	0,35	
6 h. 45	première addition de ferro-manganèse		
6 h. 50	0,05	0,43	
7 h. 00	0,02	0,22	
7 h. 5	seconde addition de ferro-manganèse		
7 h. 10	0,00	0,33	
7 h. 20	—	0,11	

Si nous considérons les résultats des dosages d'oxygène, nous devons remarquer d'abord que les deux premiers échantillons prélevés ne peuvent être considérés comme représentant la charge moyenne. En effet, à l'heure de ces prélèvements, une partie de la masse, contenant précisément l'oxydule de fer, repose encore à l'état solide sur la sole. L'échantillon prélevé contient donc surtout de la fonte, ce qui explique sa faible teneur en oxygène. On voit d'ailleurs que, lorsque la masse est entièrement fondue (6 h. 10), la teneur en oxygène devient aussitôt beaucoup plus élevée (0,39 % au lieu de 0,14 %). Ces deux points ont été vérifiés, non seulement par l'analyse, mais encore par les observations faites sur l'état de la charge aux différentes phases de l'opération.

Dès que l'oxygène a atteint son maximum (0,39 %), qui peut être précisément considéré comme une valeur normale, sa proportion décroît rapidement, en même temps que l'oxyde de fer lui-même, et cela aux dépens du carbone. Cette diminution graduelle se poursuit jusqu'à la première addition de ferro-manganèse. Comme on devait s'y attendre, cette addition a pour effet d'accentuer encore plus la désoxydation du bain, et la seconde addition de ferro-manganèse réduit à zéro la teneur en oxygène.

L'action du ferro-manganèse, qui se ramène à celle du manganèse lui-même, est bien connue. Le manganèse, étant plus facilement oxydable que le fer, s'oxyde aux dépens de l'oxydule de fer contenu dans le bain, et passe à son tour à l'état d'oxyde que l'on retrouve dans la scorie. Si l'on voulait prolonger l'opération après la disparition de la majeure partie du manganèse, on verrait la teneur en oxygène s'élever de nouveau, puisque les éléments désoxydants — manganèse et carbone — seraient complètement éliminés. Ainsi s'explique le fait que l'acier est d'autant plus facilement brûlé qu'il est plus doux et qu'il contient moins d'éléments réducteurs (manganèse, phosphore et silicium). Si le ferro-manganèse est ajouté trop tôt, ou en quantité trop faible, il passe dans la scorie, et le fer, n'étant plus protégé ainsi contre l'oxydation, contient finalement une proportion notable d'oxygène.

En ce qui concerne la teneur en gaz dissous, on voit, en se reportant au tableau ci-dessus, qu'elle diminue en même temps que la teneur en oxygène, c'est-à-dire pendant la période de bouillonnement. Au moment où l'on ajoute le ferro-manganèse, cette teneur se relève brusquement, pour s'abaisser de nouveau d'une façon régulière. Ce résultat était prévu. En effet, en faisant passer les oxydes dans la scorie, le ferro-manganèse favorise la mise en liberté d'oxyde de carbone, ce qui augmente d'autant la proportion de gaz dissous.

Il y a lieu, enfin, de remarquer la chute brusque de la teneur en oxygène (0,33 % à 0,11 %), c'est-à-dire pendant la période qui suit la coulée. En arrivant dans la coquille, le métal contient, en effet, une forte proportion de gaz, qu'il avait dissous à plus haute température, et dont la solubilité est moindre à froid. Ces gaz se dégagent donc rapidement à mesure que la température du métal s'abaisse. Il s'ensuit qu'il est préférable de laisser s'achever complètement la période de bouillonnement qui suit l'addition de ferro-manganèse, si l'on veut que la coquille se remplisse bien.

Pour revenir à la question du dosage de l'oxygène, je ferai quelques remarques sur la méthode dont

j'ai dû me servir, n'en ayant pas de meilleure à ma disposition. Tout d'abord, nous voyons que le poids d'eau recueillie ne correspond pas exactement à la quantité d'oxygène renfermé dans l'acier. Le second chiffre (gaz dissous), est toujours supérieur au premier (teneur en oxygène).

De plus, la pratique de ce genre d'analyse m'a montré que le soufre et le phosphore contenus dans l'acier forment, avec l'hydrogène, des composés volatils. Cette particularité avait déjà été signalée par Thidlier (1), qui opérait avec de l'hydrogène humide. Le phénomène reste le même, quoique beaucoup moins accentué, avec l'hydrogène sec. Dans ces conditions, il est impossible de contrôler le résultat obtenu par la pesée de l'eau.

Je reviens maintenant sur un point que j'ai déjà traité. D'après Ledebur, il se formerait des carbures d'hydrogène lorsqu'on chauffe la tournure d'acier dans un courant d'hydrogène. Toujours d'après le même auteur, la formation de ces carbures s'expliquerait par la présence, dans la limaille, de graisse ou d'huile apportée par la mèche de la machine à percer (2).

Pour contrôler ce point, j'ai opéré sur les trois échantillons suivants :

1) Acier doux, renfermant.	0,15 $^0/_0$	de carbone
2) Acier dur »	0,43 »	»
3) Fonte »	0,48 »	de carbone combiné
	2,90 »	de graphite.

J'ai chauffé ces trois échantillons pendant une demi-heure, à la température du rouge, dans un courant d'azote pur. Après refroidissement dans l'azote, les échantillons ont été lavés à l'alcool, à l'éther, et séchés. La calcination a donné les résultats suivants :

1) Acier doux.	0,18 $^0/_0$	d'hydrocarbures	volatils
	0,09 »	»	non volatils
2) Acier dur	0,05 »	»	volatils
	0,02 »	»	non volatils
3) Fonte.	0,05 »	»	volatifs
	0,02 »	»	non volatils

J'ai chauffé ensuite ces mêmes échantillons, pendant le même espace de temps, dans un courant d'hydrogène. Il s'est encore dégagé des hydrocarbures. Il faut donc en conclure que ces composés proviennent de l'action de l'hydrogène sur le carbone du métal. Voici, d'ailleurs, les résultats que l'analyse m'a fournis.

Pour l'acier doux, la teneur en carbone était tombée de 0,15 à 0,11 $^0/_0$ par chauffage dans l'hydrogène. Pour l'acier dur, elle était tombée de 0,43 à 0,37 $^0/_0$. Pour la fonte, la teneur en carbone combiné n'avait pas changé, mais la teneur en graphite était tombée de 2,90 à 2,35 $^0/_0$.

Ces écarts sont encore plus accentués si l'on prolonge le chauffage dans l'hydrogène. Au début, les hydrocarbures se forment assez vite, puis cette formation est de plus en plus lente, mais on ne peut pas dire qu'elle s'arrête complètement tant que le métal renferme encore du carbone. Si nous nous rappelons que le carbone forme avec le fer des combinaisons plus ou moins stables, il n'est pas étonnant que l'hydrogène forme, à son tour, avec le carbone, des combinaisons se dégageant plus ou moins rapidement. De ces combinaisons, les unes sont volatiles et les autres non volatiles. Dans la méthode opératoire proposée par Ledebur, les hydrocarbures non volatils sont pesés en même temps que l'eau ; le résultat en oxygène est donc toujours trop élevé.

Il serait désirable que nous eussions à notre disposition une méthode plus exacte et plus rapide. Elle permettrait, sans nul doute, de doser très exactement l'oxygène dans les différents types d'acier, et d'élucider d'une façon définitive le rôle de cet élément dans les produits sidérurgiques.

Traitement des mattes de cuivre au convertisseur.

Par **M. J. Douglas**.

(*Inst. of Min. and Met.*, 1899).

Dans ce mémoire, présenté à l'*Institute of Mining and Metallurgy*, l'auteur donne un historique complet du procédé de bessemérisation des mattes de cuivre depuis son origine (10 ans avant le premier brevet Bessemer), jusqu'à nos jours.

Il décrit d'abord les recherches expérimentales de Holloway, qui avait essayé de combiner les opérations de fusion et d'affinage dans un seul four, puis le développement du procédé Manhès, qui fut d'abord appliqué dans deux convertisseurs séparés, et dont le succès est dû à ce que les tuyères, au lieu d'être placées au fond de la cornue, sont placées sur le côté, ce qui évite leur obturation en cas de refroidissement du métal.

Si l'on compare l'affinage du cuivre au convertisseur avec l'affinage de la fonte dans le même appareil, on voit tout de suite que, dans le premier cas, la proportion de matières à brûler atteint 75 $^0/_0$, au lieu de 5 à 10 $^0/_0$ dans le cas de l'acier ; et c'est là, précisément, ce qui constitue la principale difficulté de l'opération. De plus, la chaleur engendrée par l'oxydation du silicium et du carbone est sensiblement quadruple de celle engendrée par la combustion d'un poids égal de fer et de soufre Il faut noter, par contre, que le cuivre a sur le fer l'avantage de posséder une chaleur spécifique moindre.

Manhès, dans son premier convertisseur, concentrait la matte à 60 $^0/_0$, et, dans le second, il achevait

(1) *Gorny Journal*, 1883, VI, 458. — (2) *Stahl und Eisen*, 1882, p. 194.

la réduction à l'état de cuivre métallique, en ajoutant de la silice et quelquefois un peu de ferro-manganèse pour éviter la formation de scories pâteuses. Il constata que le plomb, le zinc et l'étain s'oxydent aisément, l'arsenic et l'antimoine plus difficilement. L'élimination de ces deux derniers éléments est, néanmoins, complète, et le cuivre que l'on obtient est parfaitement pur.

L'auteur décrit ensuite les divers perfectionnements pratiques apportés à la manœuvre de la cornue, ainsi que les modifications du procédé en vue de la récupération des métaux précieux.

A l'heure actuelle, on fait usage de quatre types différents de convertisseurs :

1° Le convertisseur vertical, à section circulaire et à tuyères verticales.

2° Le convertisseur Stalmann, également vertical, mais à section rectangulaire, et dont le fond présente la forme d'un tronc de pyramide renversé.

Ces deux premiers convertisseurs basculent sur tourillons.

3° Le convertisseur horizontal et cylindrique, qui repose et peut tourner sur galets.

4° Le convertisseur ou « sélecteur » David, vertical, à section ovale. Les tuyères sont disposées dans le fond ; mais l'une des parois est creusée d'une sorte de poche où se rassemble le premier cuivre formé. Ce cuivre renferme la presque totalité de l'or et de l'argent.

Comme on le voit, dans le convertisseur David, on est revenu à l'emploi de tuyères disposées dans le massif formant le fond de la cornue ; mais elles sont dirigées obliquement. Pendant le soufflage, la charge de métal fondu tourne donc constamment. De plus, le ringardage des tuyères devient ainsi une opération extrêmement simple, et l'ensemble de l'opération, sous cette forme, présente moins de dangers pour le garnissage intérieur de la cornue.

Les futurs perfectionnements de ce procédé tendront à réaliser la double opération de fusion et d'affinage dans un seul et même four. Les deux difficultés à vaincre proviennent des rhabillages continuels qu'exigent ces appareils, et du dispositif à adopter pour éviter l'obstruction des conduites par les fumées et les poussières qui se dégagent pendant le soufflage.

Le garnissage du convertisseur se détruit très rapidement et fournit une grande partie de la silice nécessaire à la formation de la scorie. On a essayé de souffler de la silice par les tuyères ou d'en introduire par la gueule du convertisseur ; mais, dans un cas comme dans l'autre, les résultats ont été peu satisfaisants, la presque totalité de la matière ainsi introduite restant inactive.

Un bon garnissage peut servir, en général, à 4 opérations, s'il s'agit d'une matte à 45-50 %. Le poids de garnissage qui disparaît à chaque opération représente environ la moitié du poids de cuivre produit. Ce garnissage est généralement très acide. Il est formé de quartzite damée sur une première enveloppe de briques de magnésie destinée à éviter toute destruction de la carcasse dans le cas où le garnissage proprement dit viendrait à céder par places, ce qui arrive assez fréquemment. Dans quelques usines, on remplace la quartzite par certains minerais très siliceux et contenant de petites quantités de fer et de cuivre.

Les garnissages préparés mécaniquement semblent tenir beaucoup mieux que ceux faits à la main.

La charge est invariablement de la matte de cuivre. Sa teneur en cuivre peut être variable ; mais il ne faut pas oublier que la durée du garnissage est en raison inverse de la teneur en fer. A moins d'employer comme garnissage un minerai contenant des métaux précieux que l'on désire récupérer, il faut renoncer à traiter des mattes à basse teneur en cuivre. Pour le travail ordinaire, la matte à 50 % de cuivre convient très bien.

Pendant le premier soufflage, qui dure 20 minutes, le fer est oxydé et passe dans la scorie. La moitié environ du soufre brûle pendant la même période, l'autre moitié restant combinée au cuivre sous forme de « métal blanc ». On enlève alors la scorie, on rajoute de la matte, on souffle de nouveau, et on recommence encore les opérations, si cela est nécessaire, afin que la charge de métal blanc recouvre entièrement les tuyères et les dépasse d'une certaine hauteur. On souffle alors ce métal blanc, et l'on obtient un cuivre à 99 % que l'on coule en saumons ou en plaques pour anodes.

La durée du soufflage est réglée par la couleur des gaz et par le bruit particulier qu'ils produisent en se dégageant, ainsi que par l'aspect des particules solides projetées hors de la cornue. En général, c'est au moment où le cuivre métallique commence à se former que doit avoir lieu le ringardage le plus soigné des tuyères. Pendant le premier soufflage, il peut arriver que la matte et la scorie soient projetées en totalité hors de la cornue. Cet accident est surtout attribuable à la formation d'une scorie trop pâteuse. L'air s'accumule sous cette couche de scorie et provoque la formation d'oxyde de cuivre qui réagit sur le sulfure en dégageant une énorme quantité d'acide sulfureux.

Le plus grand convertisseur se trouve à Aguas Calientes (Mexique). Il mesure 2,40 m. de diamètre à la ceinture. A chaque opération, on passe dans cet appareil, en trois ou quatre charges, 20 tonnes de matte, et le « métal blanc » qui s'accumule ainsi dans la cornue fournit, au soufflage final, environ 3 600 kilos de cuivre pur.

La presque totalité du fer est éliminée au premier soufflage, et il n'en reste dans le bain que 0,15 %, que l'on retrouve dans le cuivre fini. On a observé également que le nickel est plus rapidement oxydé au convertisseur qu'au cubilot ou au haut-fourneau.

En se reportant aux analyses de la matte et du cuivre fini, on constate que la perte en argent est de 4,6 % pour un cuivre à 8,6 onces par tonne, et que la perte en or est de 8,2 % pour un cuivre à 0,429 once par tonne. On cite cependant certaines opérations où il y a, au contraire, gain en métal précieux ; dans ce cas, la perte en cuivre est plus élevée. A ce point de vue, le *sélecteur* David, avec sa « poche » et son trou de coulée latéral permettant de recueillir à part le premier cuivre formé (qui contient la majeure partie de l'or), présente sur les autres appareils un avantage considérable.

En ce qui concerne le sélénium et le tellure, il semble que ces deux éléments tendent à rester dans le sulfure de cuivre non décomposé, en sorte qu'on les retrouve dans le cuivre fini.

La teneur en cuivre de la scorie varie de 1 à 5 %, soit, en moyenne, 2,5 %.

Les frais de traitement sont assez variables. En Amérique, ils oscillent entre 66 francs par tonne (convertisseurs d'Anaconda), et 40 francs par tonne (avec le sélecteur français).

Le prix de revient de 1 million de livres (1) de cuivre par mois, avec un seul convertisseur, peut être calculé de la manière suivante :

110 chevaux de force motrice, soit une consommation de 5 tonnes de charbon par jour pour la machine soufflante ; 250 tonnes d'argile et de quartz ; 1 000 journées de travail, y compris la surveillance et les appointements du personnel technique.

La perte en cuivre est de 2 à 3 % au total. Si la matte brute renferme du plomb et du zinc en quantité notable, la perte en argent devient considérable.

Les réactions qui se passent au convertisseur sont assez complexes et n'ont pas encore été définies d'une façon absolument précise. On peut admettre, cependant, que la réaction principale est celle-là même qui se passe au four à réverbère, c'est-à-dire une réaction du sulfure de cuivre sur l'oxyde dissous, avec formation de cuivre métallique et dégagement d'acide sulfureux et d'anhydride sulfurique.

La température atteint son maximum pendant l'oxydation rapide du fer et l'oxydation partielle du soufre, après quoi elle tombe et reste stationnaire.

Actuellement, l'ensemble des convertisseurs fonctionnant aux Etats-Unis produit annuellement 350.000.000 livres de cuivre, 9.000.000 onces d'argent et 30.000 onces d'or.

Sur le grillage réducteur des minerais et mattes de cuivre, en vue de l'élimination de l'arsenic.

Par **M. Emilius W. Scherr.**

(*The School of Mines Quarterly*, Vol., XXI, p. 66.)

L'objet de ce travail était de rechercher jusqu'à quel point on peut éliminer l'arsenic d'une matte de cuivre, préalablement grillée, au moyen d'un second grillage *réducteur* en présence de charbon, le minerai primitif renfermant l'arsenic à l'état d'arsénio sulfure de fer FeAsS.

Divers essais avaient déjà été faits en 1889 par M. Richard Pearce, mais avec cette différence que le minerai traité — l'énargite Cu^3AsS^4 — renfermait l'arsenic sous forme de combinaison avec le cuivre. Les expériences de M. Pearce ont montré que, dans ces conditions, le charbon n'élimine pas l'arsenic. C'est pour cette raison que, dans mes expériences, j'ai choisi une arsénio-pyrite, afin de voir si l'action du carbone serait influencée par l'état de combinaison où se trouvait l'arsenic.

Avant de décrire mes essais, je rappellerai brièvement ceux de M. Pearce.

Le minerai employé contenait 3,26 % d'arsenic. C'était un mélange de chalcopyrite ($CuFeS^2$), de bornite (Cu^3FeS^3) et d'énargite (Cu^2AsS^4). Le grillage était fait dans un four à mouffle, et l'on réalisait des conditions oxydantes aussi parfaites que possible.

Expérience I. — La plus faible élimination d'arsenic (23,31 % de l'arsenic total) a été observée lorsque le minerai était simplement grillé à mort.

Expérience II. — Le traitement qui a réalisé l'élimination maximum d'arsenic (32,8 %) a été le suivant : Au minerai, grillé à mort comme précédemment, et encore chaud, on a ajouté 10 % de charbon menu, et l'on a poursuivi le grillage jusqu'à ce que tout le charbon ait été brûlé.

Expérience III. — On a enfin réalisé une élimination intermédiaire d'arsenic (27,6 %), en ajoutant, du premier coup, 10 % de charbon au minerai, et en grillant complètement le mélange.

En comparant les expériences II et III avec l'expérience I, on constate tout de suite que l'addition de charbon permet d'éliminer une plus forte proportion d'arsenic ; mais la différence est, en somme, assez faible, l'augmentation n'étant que de 6,02 %.

M. Pearce conclut ainsi :

« Les résultats de mes expériences semblent indiquer que l'action réductrice du charbon sur l'*arséniate de cuivre* n'est pas aussi considérable qu'on l'avait cru jusqu'ici. En fait, je me demande même si cette action a la moindre importance, et s'il ne faut pas plutôt admettre que la réduction ne s'accomplit qu'à la température de fusion de l'arséniate de cuivre, c'est-à-dire au-dessus de la température nécessaire au grillage. Il est possible que l'arséniate de cuivre soit réduit à l'état d'arséniure par le charbon, à la température du grillage, et que la perte en arsenic soit, de ce chef, sensiblement nulle ».

Il faut noter que, dans tout ceci, M. Pearce base son raisonnement sur une réduction de l'arséniate de cuivre seul, et sans tenir compte de la présence possible d'arséniate de fer, ou même d'autres arséniates métalliques.

Dans une discussion relative au mémoire de M. Pearce, M. Henry M. Howe a indiqué que le charbon de bois pouvait fort bien ne pas éliminer l'arsenic de l'arséniate de cuivre, mais qu'il pouvait peut-être réduire l'arséniate de fer avec élimination d'acide arsénieux AS^2O^3.

Le professeur Howe concluait ainsi :

« N'est-il pas à supposer que, si le minerai employé par M. Pearce avait été une pyrite arsénifère ou une matte de cuivre et de fer renfermant de l'arsenic, une partie au moins de l'arséniate formé aurait été de l'arséniate de fer, et que cet arséniate de fer aurait été décomposé par le charbon avec mise en liberté d'arsenic ? »

C'est donc, en résumé, sur cette indication du professeur Howe que j'ai entrepris mes recherches. Celles-ci, comme je l'ai indiqué, avaient pour objet de répondre à la question suivante : « L'arsenic peut-il être éliminé par grillage en présence de charbon de bois, lorsque la matière grillée renferme des arséniures de fer au lieu d'arséniures de cuivre ? »

---

(1) 1 livre = 453 grammes.

Expériences

La matière première choisie était une matte de cuivre renfermant 50,16 °/₀ de cuivre, 16,82 onces d'argent et 0,18 once d'or à la tonne, et des traces seulement d'arsenic. A ce produit on a ajouté de la pyrite arsénifère et l'on a broyé le tout finement. Le mélange ainsi obtenu renfermait 4,56 °/₀ d'arsenic.

Le grillage a été fait dans un four à mouffle chauffé au gaz. La méthode expérimentale consistait à griller d'abord simultanément deux lots du mélange, exactement dans les mêmes conditions (grillage à mort). Chaque lot pesait 3,75 kil. On mélangeait alors à l'un des lots 10 °/₀ en poids de charbon de bois pulvérisé et l'on poursuivait le grillage jusqu'à ce que tout le charbon eût été brûlé. Les deux lots étaient échantillonnés ensemble toutes les trente minutes. Cet échantillonnage consistait à bien râbler la masse au moment voulu, puis à prélever un peu de matière en dix points différents au moyen d'une longue spatule en fer.

La température était déterminée au moyen d'un pyromètre Le Chatelier.

Chaque grillage a exigé environ sept heures. Le charbon était ajouté à l'une des charges au bout de la deuxième heure de grillage.

Méthodes d'analyse

Les échantillons, prélevés comme je viens de l'indiquer, étaient mélangés avec soin, et échantillonnés de nouveau, de manière à avoir environ 5 grammes de poudre que l'on broyait au mortier d'agate. Des portions de ce dernier échantillon, pesant chacune 1 gramme, servaient au dosage du cuivre par la méthode de Pearce, en employant la modification à l'oxyde de zinc. Les fusions étaient faites dans des creusets en fer.

Sur d'autres portions de 2 à 3 grammes on dosait le sulfate de cuivre, en épuisant la substance par l'eau bouillante et titrant au cyanure. (Volume de la solution : 100 centimètres cubes ; excès d'ammoniaque de densité 0,96 : 3,5 cc.).

Les résultats des analyses sont consignés dans le tableau suivant :

Heure	Arsenic °/₀		Cuivre soluble °/₀ (calculé en $CuSO^4$)	
	Avec charbon	Sans charbon	Avec charbon	Sans charbon
12 h.	4,562	4,562	0,00	—
12 h. 30	4,290	4,738	—	0,00
12 h. 45	3,918	—	0,00	—
1 h. 00	2,605	2,500	—	0,00
1 h. 55	1,461	—	—	—
2 h. 05	0,914	0,823	1,94	—
3 h. 00	0,740	0,505	—	5,23
3 h. 35	0,577	—	3,80	—
4 h. 00	—	0,467	—	3,78
4 h. 30	0,767	0,585	3,19	—
5 h. 00	0,657	0,726	—	2,95
5 h. 20	0,565	0,670	0,23	—
5 h. 40	0,564	0,632	—	2,95
6 h. 05	0,548	0,568	0,84	—
6 h. 40	0,512	0,537	—	3,10

Observations. — Discussion des résultats. — A midi, les deux cassettes, renfermant des poids identiques du mélange, furent introduites dans le four à mouffle, et le chauffage fut réglé de façon à atteindre seulement le rouge sombre. Il s'est dégagé, au bout d'un quart d'heure, d'abondantes fumées renfermant à la fois de l'arsenic, de l'acide arsénieux, du sulfure d'arsenic, du soufre, de l'acide sulfureux, etc. Pendant les trente minutes qui suivirent, ces fumées augmentèrent ; puis, elles diminuèrent graduellement, pour disparaître enfin à une heure trente, c'est-à-dire quatre-vingt-dix minutes après le début du grillage. A une heure quarante-cinq, on observa que la charge n'était plus incandescente comme au début ; elle était presque noire. Pour activer l'oxydation, on poussa donc le chauffage. A deux heures, la presque totalité du soufre était ainsi éliminée. Si l'on se reporte au tableau ci-dessus, on voit que la majeure partie de l'arsenic avait été chassée pendant la même période (de midi à deux heures). Le soufre et l'arsenic s'éliminent donc simultanément.

Cette coïncidence s'explique d'ailleurs aisément. On sait, par exemple, que le sulfure d'arsenic est volatil ; une partie de l'arsenic disparu à ce stage de l'opération pouvait donc avoir été éliminé sous forme de combinaison avec le soufre. Mais il est très probable que la majeure partie de cet élément se transforme en acide arsénieux et disparaît sous cette forme. La chaleur nécessaire à la formation de l'acide arsénieux et à sa volatilisation subséquente est fournie presque exclusivement, dans ce cas, par l'oxydation du soufre, l'allure du four étant maintenue, intentionnellement, aussi peu chaude que possible.

Il est possible que, pendant la même période, il tende à se former un peu d'acide arsénique non volatil, mais la proportion de ce composé doit forcément rester limitée, en raison des conditions réductrices qui prédominent dans l'opération. Grâce à l'excès d'acide sulfureux présent, grâce aussi à la présence de protoxyde de fer, d'oxyde cuivreux et de sulfure d'arsenic non altéré, l'acide arsénique qui tendrait à se former est immédiatement réduit à l'état d'acide arsénieux, et éliminé sous cette forme. Il est donc impossible qu'il se soit formé beaucoup d'arséniate métallique pendant la période s'étendant jusqu'à une heure.

A partir de ce moment, le sulfate de cuivre se forme en quantités de plus en plus grandes ; nous devons en conclure que les conditions réductrices ne sont plus aussi marquées. Il reste de moins en moins de sulfure d'arsenic agissant comme réducteur, le protoxyde de fer se transforme de plus en plus en peroxyde, l'atmosphère du four devient de moins en moins riche en acide sulfureux, acide arsénieux, etc., et de plus en plus riche en oxygène. En somme, à partir de une heure, les conditions oxydantes tendent de plus en plus à se substituer aux conditions réductrices.

L'accroissement de la proportion d'oxygène dans l'atmosphère du four amène deux conséquences :

1° L'acide arsénique qui se forme n'est plus réduit instantanément, comme dans la première phase. Restant intact, il se combine aux oxydes métalliques pour former des arséniates, qui sont eux-mêmes plus ou moins stables vis-à-vis des agents réducteurs (voir le Traité de Plattner, p. 67).

2° A la température élevée du four, et au contact des oxydes métalliques agissant comme corps catalytiques, l'acide sulfureux se combine à l'oxygène de l'air pour donner de l'anhydride sulfurique SO^3. De une heure à deux heures, les conditions qui favorisaient l'accumulation d'acide arsénique et des arséniates favorisent également la formation d'anhydride sulfurique en excès. Bien entendu, une forte proportion de cet anhydride sulfurique se combine aux oxydes métalliques pour donner des sulfates, et c'est pour cette raison qu'à partir de 1 heure nous commençons à noter la présence de sulfate de cuivre dans le mélange.

Je crois cependant qu'une partie de ce sulfate de cuivre provient d'une autre réaction : celle de l'anhydride sulfurique sur les arséniates (voir le Traité de Plattner, p. 160). Cette réaction s'exprime ainsi :

$$RAs^2O^6 + SO^3 = RSO^4 + As^2O^5.$$

Il est très probable que la majeure partie de l'arsenic éliminé après une heure l'a été par suite d'une réaction de ce genre. Il faut noter, toutefois, que l'action de l'adhydride sulfurique, dans ce cas, se borne à empêcher l'acide arsénique d'entrer en combinaison avec les oxydes métalliques. Pour que l'arsenic puisse être ensuite éliminé, il faut que l'acide arsénique soit préalablement réduit à l'état d'acide arsénieux par le soufre, ou l'acide sulfureux, ou le protoxyde de fer, etc. Pendant cette période d'élimination rapide de l'arsenic, qui s'étend de 1 heure à 2 heures, je suis certain que l'atmosphère du four renfermait une quantité de soufre, d'acide sulfureux, etc., suffisante pour assurer la réduction de l'acide arsénique, puisque la charge s'est maintenue auto-combustible presque jusqu'à 2 heures, ce qui indique la présence d'un excès de soufre. En outre, les gaz renfermaient un excès d'acide sulfurique, puisque la formation de sulfate de cuivre a commencé à une heure. La marche de l'opération réalisait donc les deux conditions théoriquement nécessaires à la décomposition des arséniates métalliques et à l'élimination de l'acide arsénique sous forme d'acide arsénieux volatil. Ces deux conditions, je le répète, sont : la présence d'un excès d'anhydride sulfurique pour décomposer les arséniates, et la présence de soufre ou d'acide sulfureux pour réduire l'acide arsénique mis en liberté.

Cette hypothèse permet d'expliquer, d'une façon rationnelle, la perte rapide d'arsenic entre la première et la seconde heure, ainsi que l'augmentation correspondante du sulfate de cuivre.

Depuis deux heures jusqu'à la fin de l'expérience, on remarquera que la perte d'arsenic est très régulière, mais aussi très limitée.

De deux heures à trois heures, la quantité de sulfate de cuivre augmente rapidement, ce qui indique la présence d'un excès d'anhydride sulfurique. Par contre, durant la même période, la perte en arsenic est insignifiante si on la compare à celle de l'heure précédente. La raison en est facile à expliquer. De 2 heures à 3 heures, l'atmosphère du four n'est plus réductrice. A ce moment, la charge cesse d'être auto-combustible, et le soufre n'est plus là en quantité suffisante pour agir comme réducteur. Dans ces conditions, l'acide arsénique mis en liberté par l'anhydride sulfurique n'est plus réduit à l'état d'acide arsénieux volatil, et reste en majeure partie sous forme d'arséniate métallique.

On peut expliquer d'une façon analogue pourquoi l'élimination d'arsenic est presque nulle de 3 heures à 4 heures 45. Le sulfate de cuivre a cessé de se former à 3 heures, ce qui indique qu'à ce moment tout le soufre était oxydé. A partir de ce moment, tout l'anhydride sulfurique mis en liberté provenait de la décomposition des sulfates métalliques par la chaleur, d'après l'équation :

$$CuSO^4 = CuO + SO^3.$$

Mais cet anhydride sulfurique mis en liberté était incapable de provoquer l'élimination de l'arsenic, puisque les autres conditions nécessaires à cette élimination (présence de soufre, etc.), n'existaient plus.

A 4 heures 45, on a ajouté 10 $^0/_0$ de charbon de bois pulvérisé à l'une des charges. Il semble donc que, grâce à cette addition, on ait réalisé de nouveau les conditions réductrices nécessaires à l'élimination de l'arsenic. Mais il faut remarquer qu'en même temps cette addition de charbon déterminait la décomposition rapide, du sulfate de cuivre et de l'anhydride sulfurique lui-même, d'après l'équation :

$$2\,CuSO^4 + 2\,C = Cu^2O + 2\,SO^2 + CO^2 + CO.$$

En résumé, l'agent réducteur introduit dans la masse était de nature telle qu'il provoquait la décomposition de l'anhydride sulfurique. Sans doute, il reste encore du charbon dans le mélange ; mais ce charbon n'est apte qu'à déplacer l'arsenic des arséniates facilement réductibles, tels que l'arséniate de fer. Quoi qu'il en soit, les résultats analytiques montrent que l'élimination de l'arsenic ne se trouve pas influencée d'une façon notable par l'addition de charbon de bois.

Je me range donc à l'avis de M. Pearce : Dans les conditions opératoires ordinaires, le carbone n'est d'aucune efficacité pour éliminer l'arsenic des minerais ou des mattes arsénifères. Et cela pour deux raisons :

1° Parce que le carbone décompose rapidement l'anhydride sulfurique présent, et que ni le carbone, ni l'anhydride sulfurique ne sont, par eux-mêmes, capables de décomposer l'arséniate de cuivre, ou, d'une façon générale, tout arséniate métallique difficile à réduire (voir le Traité de Plattner, p. 67).

2° Parce que, bien qu'au début de l'opération le mélange que j'ai employé ne contînt que de l'arséniate de fer, il est certain qu'à la fin les arséniates présents étaient au contraire formés, pour la majeure partie, d'arséniate de cuivre, puisqu'ils n'étaient pas réductibles par le carbone seul (voir le Traité de Plattner, p. 261).

Si l'arséniate de cuivre se forme, pendant le grillage, de préférence à l'arséniate de fer, c'est uniquement parce que le composé de cuivre est plus stable. Il est, en effet, moins facilement réductible et reste inaltéré à haute température.

Etant donnée une matière première contenant à la fois du fer, du cuivre, de l'arsenic et du soufre, quelle que soit la forme de combinaison sous laquelle l'arsenic existe primitivement dans le mélange, l'arséniate qui prend naissance au cours du grillage sera toujours principalement formé d'arséniate de cuivre. M. Pearce employait l'énargite (Cu^3AsS^4), j'ai employé l'arséniopyrite (FeAsS), et, dans un cas comme dans l'autre, le carbone s'est montré inutilisable comme moyen d'éliminer l'arsenic, l'arséniate formé étant toujours celui de cuivre.

En terminant, je donnerai les températures auxquelles a été fait le grillage.

Heure	Température		Heure	Température	
	Charge I (avec charbon)	Charge II (sans charbon		Charge I (avec charbon)	Charge II (sans charbon)
1 h. 00	470°C	450°C	4 h. 30	—	600°C
1 h. 20	690°C	530°C	4 h. 45	Addition de charbon	—
2 h. 30	525°C	495°C	5 h. 10	560°C	475°C
2 h. 45	510°C	490°C	5 h. 50	635°C	630°C
3 h. 00	510°C	520°C	6 h. 15	655°C	660°C
3 h. 50	610°C	600°C	6 h. 40	770°C	765°C

Ces températures, prises aux différentes périodes du grillage, ont été déterminées au moyen du pyromètre de Le Chatelier.

Procédés électrolytiques d'extraction du zinc.

Par **M. John B. C. Kershaw.**

(*Electrical Review*, n° 1128-1129, p. 36.)

Les méthodes électrolytiques de traitement des minerais de zinc pauvres ainsi que des minerais de zinc réfractaires ont été l'objet d'études nombreuses depuis une dizaine d'années, et des sommes considérables ont été dépensées en vue de transformer en procédés industriels un certain nombre de méthodes qui avaient donné d'assez bons résultats au laboratoire. Une ou deux seulement de ces méthodes paraissent jusqu'ici pouvoir être appliquées en grand ; mais la plupart des autres n'ont donné que des déboires.

Comme on semble admettre, dans certains milieux, que l'insuccès est au contraire une exception, j'ai cru intéressant d'exposer brièvement les méthodes qui font actuellement l'objet d'essais industriels, et de noter quelques opinions relatives au côté économique du problème.

Toutes les méthodes électrolytiques d'extraction du zinc par voie humide se ressemblent, dans leurs lignes générales, au point de vue du mode opératoire. Le minerai grillé est lessivé, dans des cuves spéciales, au moyen d'une solution d'un acide ou d'un sel susceptible de dissoudre le zinc. Après purification, la solution zincifère est électrolysée dans une seconde série de cuves, avec ou sans diaphragmes. Les procédés ne diffèrent les uns des autres que par la nature du solvant employé et par la disposition des cellules électrolytiques.

Procédé Ashcroft. — Le solvant que l'on a utilisé tout d'abord pour cette méthode à Grays (Essex) et à Newcastle (Nouvelle-Galles du Sud) était une solution d'un sel ferrique. La solution zincifère obtenue, après élimination du fer, était électrolysée dans des cuves à anodes de fer ou charbon et à cathodes de zinc. A la suite d'essais nombreux, effectués en 1897 et 1898, ce procédé a été complètement abandonné. Dans un mémoire présenté à l'*Institute of Mining and Metallurgy*, en juin 1898, M. Ashcroft a indiqué les trois causes suivantes de cet insuccès :

1° Diminution de la teneur en zinc des minerais envoyés par l'usine de concentration pour être traités par le procédé en question.

2° Impossibilité de rendre le procédé absolument cyclique, par suite de l'accumulation du manganèse et des autres impuretés dans l'électrolyte.

3° Insuffisance des capitaux engagés dans l'usine de Cockle Creek.

L'effondrement de ce procédé, auquel on avait fait une réclame démesurée, et pour lequel la *Sulphide Corporation* de Londres avait payé une somme considérable (1), a été le signal de récriminations amères,

(1) Voir *Moniteur scientifique*, juin 1898, p. 448.

et il faut reconnaître que cette duperie ne contribuera guère à attirer les capitaux anglais dans les entreprises électrochimiques et électrométallurgiques que l'on essaye de lancer actuellement.

En ce qui concerne la seconde cause de l'insuccès, il semble étonnant qu'on ne se soit pas déjà rendu compte des inconvénients que présente l'accumulation du manganèse lors des premiers essais effectués à Grays. Si cet inconvénient s'est produit dès le début, il faut reconnaître qu'on a commis une lourde faute en construisant l'usine de Cockle Creck avant d'avoir trouvé le moyen de supprimer une aussi grave chance d'insuccès. Et si, au contraire, le manganèse n'a été la source d'aucun mécompte lors des essais, on peut en conclure que le minerai envoyé pour être soumis à l'expérience ne représentait pas le produit moyen destiné au traitement en grand. En résumé, les explications fournies sur cet échec ne sont pas soutenables.

Procédé Dieffenbach. — Dans ce procédé, on utilise comme matière première une pyrite de fer renfermant du zinc, que l'on exploite à Siegen (Westphalie). Cette pyrite contient 8 % de zinc avant grillage et 15 % après. Le minerai est broyé, puis grillé en présence de sel marin, de manière à transformer le sulfure de zinc en chlorure. Le produit grillé est lessivé avec de l'eau pure, et la solution de chlorure de zinc ainsi obtenue est électrolysée dans des cuves spéciales, dont le compartiment de l'anode est hermétiquement clos. Le chlore qui se dégage est utilisé à la fabrication du chlorure de chaux.

Ce procédé fonctionne industriellement à Duisbourg depuis 1895. En décembre 1896, la production de l'usine était de 90 tonnes par mois, et l'on projetait pour 1897 un agrandissement de l'installation.

Dans ce procédé, le résidu de la lixiviation ne contient plus que 0,50 % de zinc, et peut être passé au haut-fourneau comme minerai de fer. Le zinc obtenu renferme de 0,02 à 0,05 % d'impuretés, principalement constituées par du plomb.

D'après un article publié récemment par Peters (1), le succès financier du procédé Dieffenbach serait médiocre, les frais de traitement étant sensiblement deux fois plus élevés que dans le procédé ordinaire de distillation. Enfin, plus récemment (2), Borchers a prétendu que l'usine de Duisbourg avait cessé sa fabrication. La cause de cet échec n'est pas encore bien connue.

Procédé Siemens et Halske (3). — Ce procédé a été imaginé en vue de tirer parti des énormes gisements de Broken Hill. Il consiste à lessiver le minerai grillé au moyen d'une solution d'acide sulfurique, et à électrolyser la solution de sulfate de zinc ainsi obtenue. Cette méthode n'est donc qu'une reprise du procédé Létrange, qui fut exploité en grand à Saint-Denis, il y a quelques années, et fournit de mauvais résultats.

L'électrolyte contient de 5 à 10 grammes d'acide sulfurique libre par litre, et la circulation du liquide dans les électrolyseurs est assurée par injection d'air comprimé. On emploie des anodes de plomb et des cathodes de zinc.

Après quelques essais faits à Berlin, on s'était décidé à construire une petite usine d'exploitation à Lake Illawarra (Nouvelle Galles du Sud). Ces nouveaux essais paraissent avoir donné d'assez médiocres résultats, et, à l'heure actuelle, l'usine fonctionne avec un procédé tout différent, purement chimique, et basé sur la précipitation de la solution de sulfate de zinc au moyen de la magnésie. La *Smelting Company of Australia* construit, d'autre part, une grande usine pour l'application de ce même procédé de précipitation.

Procédé Nahnsen. — Dans ce procédé, on emploie comme électrolyte une solution de sulfate double de magnésie et de sodium. Il a été appliqué, en 1893, à Lipine (Silésie), dans une usine appartenant à la *Schlesische Aktien Gesellschaft für Zinkhüttenbetrieb ;* mais on a dû l'abandonner, les demandes de zinc pur étant à peu près nulles à cette époque. D'après Nahnsen, la production de l'énergie électrique nécessaire à la précipitation d'une tonne de zinc par son procédé correspond à une consommation de 3 à 5 tonnes de charbon. Les derniers renseignements recueillis indiquent que le procédé Nahnsen fonctionne encore actuellement à l'usine de Lipine ; mais il est impossible d'avoir aucune information précise sur la marche de l'exploitation.

Procédé Hœpfner. — Ce procédé a été essayé pour la première fois à Fuerfuhrt (Allemagne), et il fonctionne actuellement sur une échelle industrielle en Allemagne, en Autriche et en Angleterre (usine de Brunner, Mond et Cie à Winnington). Cette dernière usine a produit, en 1897, 400 tonnes de zinc par le procédé Hœpfner, tandis que l'usine de Fuerfuhrt en avait produit 700 tonnes la même année. L'électrolyte est une solution de chlorure de zinc contenant d'autres chlorures (plomb ou sodium). Les cellules électrolytiques sont divisées en deux compartiments au moyen de diaphragmes de construction spéciale. Les cathodes sont constituées par des disques de zinc tournant dans un plan vertical et partiellement immergés dans la solution. Les anodes sont en plomb ou en charbon.

La cathode rotative est considérée par Hœpfner comme un des traits essentiels de son invention, car, par son emploi, on évite les dépôts de zinc spongieux et les autres inconvénients inhérents à presque toutes les méthodes électrolytiques de précipitation du zinc.

L'électrolyse est faite à chaud. Quant à la méthode de préparation de la solution de chlorure de zinc, elle est très mal connue. D'après Schnabel, on l'obtiendrait en lessivant le minerai, grillé et broyé, au moyen d'une solution alcaline. D'après Steinhardt, on la préparerait en traitant une solution de sulfate de zinc par la lessive de chlorure de calcium qui constitue le sous-produit de la fabrication de la soude à l'ammoniaque.

D'après une autre description du même procédé (4), on substituerait le chlorure de plomb au chlorure de calcium, et l'on obtiendrait ainsi du sulfate de plomb comme sous-produit ; mais il reste à savoir comment la solution de chlorure plomb est préparée.

---

(1) *Dingler's Polyt. Journ.*, vol. 309, p. 237.
(2) *Zeits. f. Elektr.*, 2 mars 1899.
(3) Brevet anglais n° 13434, 1895.
(4) *Zeits. f. Angew. Chem.*, 1899, p. 36.

Des indications fournies par Ingells, il résulterait que le procédé Hœpfner fournirait 5 kilogrammes de zinc et 15 kilogrammes de chlorure de chaux par cheval-jour électrique. Grâce à une modification de la méthode primitive, Hœpfner prétend obtenir 16 kilogrammes de zinc par cheval-jour électrique ; mais, dans ce cas, le chlore dégagé à l'anode est utilisé à transformer un sel au minimum en sel au maximum ; on n'obtient donc pas de chlorure de chaux comme sous-produit.

D'après Borchers (1) le procédé Hœpfner a cessé récemment de fonctionner à Fuerfurth ; mais cet arrêt doit être dû à des causes locales ou temporaires, car, à la suite des dernières informations publiées par Hœpfner lui-même (2), il est difficile d'admettre que son procédé n'a réellement aucune valeur.

Procédé Cowper-Coles. — Dans ce procédé, on emploie une solution d'acide sulfurique pour lessiver les résidus de minerais zincifères. La solution de sulfate de zinc que l'on obtient ainsi est électrolysée avec des anodes de plomb et des cathodes rotatives en zinc ou en aluminium (3). Ce procédé n'est donc qu'une modification plus simple des méthodes de Létrange et de Siemens et Halske, qui n'ont réussi ni l'une ni l'autre.

Le procédé Cowper-Coles a été expérimenté à Hayle (Cornouailles) en 1897-1898, et, plus récemment, aux mines de la *British Broken Hill Proprietary Company* (Nouvelle-Galles du Sud). Dans leur dernier rapport, les directeurs de cette compagnie déclarent que le procédé en question n'est susceptible d'aucun succès commercial, mais que le procédé Cowper-Coles pour la fabrication de la céruse *peut* rendre des services. Comme ce dernier procédé n'est pas électrolytique, il n'y a pas lieu de s'en occuper ici.

Procédé de Hernek. — A l'usine électro-métallurgique de Hernek, près de Saint-Pétersbourg, on produit annuellement 714 tonnes de zinc par un procédé électrolytique (4). Le Dr Rostin, à qui j'emprunte ce renseignement, n'a fourni aucun détail sur la méthode en question. Nous ne connaissons ni la composition du minerai traité ni celle de la solution employée au lessivage.

Procédé Swinburne. — Il s'agit ici d'un procédé par voie sèche (5). Le minerai est fondu avec certaines matières jouant le rôle de solvants, et le mélange fondu est ensuite soumis à l'électrolyse. Il paraîtrait que l'argent, le plomb et le zinc sont séparés au cours des diverses phases de ce procédé. Il ne s'agit encore que d'essais de laboratoire ; mais les premiers résultats obtenus semblent indiquer un réel succès.

Conclusions

Autant qu'on en peut juger par les renseignements publiés sur les différents procédés d'extraction électrolytique du zinc par voie humide, deux seulement de ces procédés sont susceptibles d'une application industrielle : celui de Hœpfner et celui de Dieffenbach. Et si les données de Peters sont exactes, il faut admettre que, seul, ce dernier procédé est financièrement réalisable.

Dans le cas du procédé Hœpfner, la méthode est spécialement applicable au traitement des minerais de zinc pauvres et peut être combinée avec la fabrication de la soude à l'ammoniaque. Le chlore, qui, jusqu'ici était totalement perdu dans le procédé Solvay, devient récupérable par la méthode Hœpfner, et peut être utilisé à la fabrication du chlorure de chaux.

Dans le procédé Dieffenbach, la matière première est une pyrite zincifère, inutilisable pour la production d'acide sulfurique et inutilisable comme minerai de fer. Non seulement ce minerai, traité par le procédé Dieffenbach, devient utilisable comme minerai de fer, mais encore on récupère du chlore dans l'électrolyse du chlorure de zinc.

En somme, on voit que le succès économique de ces deux procédés est dû, en grande partie, à la valeur du produit que l'on recueille à l'anode, c'est-à-dire le chlore.

Des quatre autres procédés par voie humide, trois sont déjà déclarés inutilisables, et le succès du quatrième (Nahnsen) est pour le moins douteux. Dans un précédent article (6), j'ai montré qu'en employant comme électrolyte une solution de sulfate de zinc, la dépense en force motrice nécessaire à l'électrolyse s'élève à 82 fr. 50 par tonne de zinc produite. En employant le chlorure de zinc, la dépense, de ce chef, est beaucoup moindre, la force électromotrice de décomposition du chlorure étant inférieure à celle qu'exige le sulfate.

En résumé, mon opinion est que les méthodes d'extraction électrolytique du zinc par voie humide n'ont de chance de succès que dans quelques cas particuliers, et dans certaines conditions spéciales de fonctionnement. En ce qui concerne la matière première la plus importante, c'est-à-dire le minerai complexe et réfractaire de Broken Hill, le problème ne me semble devoir être résolu que par l'un des deux procédés par voie sèche que j'ai indiqués antérieurement (7).

Remplacement du cuivre par l'aluminium dans les canalisations électriques (*Electrochemische Zeitschrift*, juillet 1899.)

Le cuivre est actuellement employé dans les installations électriques à cause de sa haute conductibilité, de sa résistance à la corrosion et de la facilité avec laquelle on peut l'étirer en fils et le souder. On peut lui substituer l'aluminium avec avantage.

1° En prenant la conductibilité du cuivre pur égale à 100, celle de l'aluminium est 63. A conductibilité égale, le rapport des sections d'un conducteur en cuivre et d'un conducteur en aluminium

---

(1) *Zeits. f. Elek.*, 1899, p. 407.
(2) *Elektrotechn. Zeits.*, 1898, p. 734.
(3) *Elect. Rev.*, 25 nov. 1898.
(4) *L'Electrochimie*, vol. III, p. 165.
(5) *Monit. scient.*, août 1899, p. 593.
(6) *Electricity*, 12 janvier 1898.
(7) *Moniteur scientifique*, mai 1899, p. 357.

sera $\frac{100}{160}$ en chiffres ronds ; mais, vu la différence des densités (8,93 pour le cuivre et 2,63 pour l'aluminium), l'unité de longueur du conducteur d'aluminium ne pèsera que les $\frac{48}{100}$ de l'unité de longueur du conducteur en cuivre.

2° Les conducteurs aériens en cuivre doivent avoir, en France, une résistance de 22 kilogrammes par millimètre carré, en Angleterre, de 14 tonnes par pouce carré et en Amérique, de 32 000 livres par pouce carré, ce qui revient à peu près au même. On a remarqué que, pour les conducteurs aériens, le poids de neige ou de glace est à peu près le même sur les fils fins que sur les gros fils ; l'aluminium ne présente donc, de ce côté, aucun désavantage. D'autre part, si l'on atteint facilement une résistance de 65 000 livres par pouce carré pour le cuivre, on arrive tout juste à 50 000 livres pour l'aluminium. On arrive à une résistance beaucoup plus considérable avec des alliages d'aluminium, moins conducteurs que le métal pur, mais qu'on peut substituer, avec avantage, au cuivre pur et au bronze siliceux.

3° L'aluminium est plus résistant que le cuivre, soit à l'air sec ou humide, soit aux émanations ammoniacales ou sulfureuses. Le seul point où il soit inférieur au cuivre, c'est qu'il est très difficile à souder ; il peut, en outre, former très facilement avec le métal soudant un couple galvanique qui facilite sa corrosion. Pour ces raisons, il est préférable de faire les jonctions avec des lames d'aluminium, qu'on serre sur les conducteurs au moyen de fil d'aluminium. La ductilité de l'aluminium ne le cède en rien à celle du cuivre, de sorte qu'on peut obtenir facilement un fil de section quelconque.

4° En comptant l'aluminium à 29 cents la livre (prix de la « Pittsburg Reduction Co » pour les barres et le fil d'aluminium), et le cuivre à 14 cents la livre, un conducteur d'aluminium, équivalant à un conducteur de cuivre comme conductibilité et longueur, coûtera environ 0,7 % moins cher. Les fils étant plus gros, le prix des isolateurs augmente ; par contre, le poids étant moindre, la distance des poteaux peut être augmentée.

Séparation industrielle du platine et de l'or, par E. Priwoznik (*Œsterr. Zeits. f. Berg.-u. Hüttenwesen*, 1899, 356.)

Les déchets, limailles, etc., d'or contenant du platine sont mis à part dans le monnayage, parce que les méthodes ordinaires d'affinage de l'or ne peuvent leur être appliquées. Voici la méthode qu'emploie l'auteur pour le traitement de grandes quantités de ces déchets.

La limaille tamisée est mise en digestion avec de l'acide nitrique de densité 1,199 jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus d'argent. Dans cette opération, une petite quantité de platine entre également en solution sous forme de platino-nitrite d'argent. Le métal restant est lavé, puis épuisé par de l'eau régale préparée avec :

Acide chlorhydrique concentré	100 volumes
Acide nitrique concentré	43 »
Eau	143 »

Lorsque le chlorure d'argent, qui se dépose à la surface du métal, empêche toute action ultérieure, on décante la solution de chlorure d'or et l'on élimine le chlorure d'argent en lavant le métal avec un peu d'ammoniaque. Le métal peut alors être traité une seconde fois par l'eau régale.

Après six traitements alternatifs par l'eau régale et l'ammoniaque, le métal résiduel est formé de platine pur. La solution acide, qui renferme l'or, est évaporée avec un excès d'acide chlorhydrique pour chasser l'acide nitrique, jusqu'à ce que le chlorure d'or cristallise. Le chlorure d'or est redissous, et l'on précipite la petite quantité de platine qu'il renferme au moyen de chlorure d'ammonium. Finalement, on précipite l'or par le sulfate ferreux.

La limaille que traite l'auteur contient :

Or	28,05 %
Argent.	10,56 »
Platine	45,46 »
Cuivre.	15,93 »

Si les métaux forment un véritable alliage, il est préférable de fondre au préalable cet alliage avec 3 parties de plomb, ou mieux avec 3 parties de zinc. On granule le métal fondu, on traite la grenaille par l'acide sulfurique qui dissout le zinc, et l'on achève le traitement sur le résidu spongieux, comme il a été dit ci-dessus.

Le procédé Black-Etard (au permanganate de potasse) pour l'extraction de l'or (*Eng. and. Min. Journ.*, 1899, p. 572.)

Nous avons déjà eu l'occasion de signaler à la curiosité de nos lecteurs ce procédé fantaisiste (1), et d'indiquer comment MM. Black et Etard, désireux de passer pour inventeurs en Nouvelle-Zélande, avaient réussi à faire breveter dans ce pays la fabrication de l'acide chlorhydrique par l'action de l'acide sulfurique sur le sel marin.

Dans l'article que nous analysons aujourd'hui, nous relevons les indications suivantes sur la méthode d'extraction de l'or par le permanganate de potasse.

« Une des objections les plus importantes que l'on ait présentées à l'emploi de cette méthode est sa délicatesse extrême, et la facilité avec laquelle elle ne produit aucun résultat lorsque le minerai renferme — comme c'est le cas général — des pyrites, de l'oxyde magnétique de fer, etc. En outre, dans les cas où la méthode est applicable, le rendement n'est pas supérieur à celui que fournit la cyanura-

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, novembre 1898, p. 809.

tion, et il est moindre qu'avec le procédé de chloruration. Ce dernier est, d'ailleurs, beaucoup plus simple et n'exige pas de grillage à mort.

« Sans parler des frais de grillage, on peut dire que le traitement par le permanganate de potasse coûte plus cher que le traitement par le cyanure de potassium ou le chlore ».

Nous nous en doutions bien un peu.

Sur la corrosion des alliages par l'eau de mer (*Imp. Inst. Journ.*, 1899, 293.)

Des essais ont été entrepris, sous la direction de l'amirauté allemande, en vue d'étudier l'action de l'eau de mer sur les différents alliages employés dans la construction navale.

Dans ces expériences, on a essayé des bronzes de cuivre, de zinc, d'étain, dlaluminium et de ferro-aluminium, et on a opéré chaque fois sur douze barreaux. Neuf de ces barreaux étaient immergés dans l'eau de mer, et trois conservés comme témoins. La durée de chaque essai était de deux ans; tous les huit mois, on retirait trois des barreaux et l'on comparait leurs propriétés physiques et mécaniques avec celles des barreaux témoins. On déterminait ainsi l'altération subie par chaque alliage pendant la période écoulée.

Les résultats de tous ces essais peuvent être résumés de la façon suivante :

On a constaté que les bronzes de fer, d'étain et d'aluminium sont très peu attaqués. Ils n'avaient subi que d'insignifiantes modifications dans leur aspect, leur poids et leur résistance, même après une immersion de deux ans à deux ans et demi.

Lorsque les bronzes de fer et d'étain sont au contact l'un de l'autre, le premier subit de sérieuses modifications dans ses qualités. Après deux années d'immersion, un barreau a perdu les deux tiers de sa résistance, les quatre cinquièmes de sa ductilité (mesurée par l'allongement sous charge), et il était partiellement désagrégé par suite de la dissolution du zinc.

La conclusion de tous ces essais est que l'action corrosive entre les différents métaux dépend de leur position relative dans la série voltaïque. Ainsi, par exemple, le bronze d'aluminium pur est pratiquement inattaqué par l'eau de mer, lorsqu'il est en contact avec des métaux électro-négatifs par rapport à lui. Au contact de métaux électro-positifs, il est, au contraire, rapidement détruit. Par conséquent, lorsque des métaux ou des alliages sont soumis à l'action de l'eau de mer, on ne doit placer au contact les uns des autres que des métaux qui sont voisins les uns des autres dans la série voltaïque.

L'amirauté a également entrepris des essais relatifs à l'action de l'air atmosphérique sur certains alliages. Ces essais ont montré que le bronze de fer ne subit pratiquement aucune action, alors que les alliages à forte teneur en zinc se corrodent rapidement.

Réduction des oxydes métalliques réfractaires par l'aluminium, par F. Kuppelwieser (*Œsterr. Zeitz. Berg-und Hüttenwesen*, 1899, p. 147.)

L'auteur donne, dans le tableau ci-dessous, les résultats de calculs *théoriques* relatifs à la possibilité, au point de vue thermochimique, de l'application du procédé Goldschmidt pour la réduction des oxydes métalliques au moyen de l'aluminium finement divisé (1).

	Pour la production de 1 kilo de :					
	Fer	Manganèse		Silicium	Chrome	Tungstène
Oxyde employé . . , ...	Fe^2O^3	MnO^2	Mn^2O^3	SiO^2	Cr^2O^3	WO^3
Aluminium nécessaire. . . . . (kilos)	0,484	0,656	0,492	1,272	0,520	0,294
Chaleur développée. . . . . (calories)	3459	4684	3512	9082	3713	2099
Chaleur absorbée par la réduction (»)	1796	2115	2000	7830	2200	1100
Chaleur de fusion de la scorie .(»)	548	742	550	1439	582	324
» » du métal , .(»)	362	535	535	435	434	360
Total de la chaleur absorbée . .(»)	2706	3392	3090	9704	3216	1784
Différence, pouvant être absorbée par radiation ou autres pertes	750	1299	421	622	497	315

On voit donc que le procédé est applicable dans tous les cas, sauf dans celui de la silice, où il y a un déficit de 622 calories.

Dans les expériences décrites par l'auteur, le fer obtenu était parfaitement fluide, ainsi que la scorie. Le métal était suffisamment chaud par lui-même pour fondre en deux minutes l'extrémité immergée d'une barre de fer de 10 millimètres de diamètre. Toutefois, il y a lieu de noter que le métal ainsi obtenu ne pouvait se travailler à chaud, probablement à cause de la présence d'oxygène dissous.

Dans le premier essai relatif au manganèse, on a employé de la pyrolusite ; dans le second, on a employé de la braunite. Dans les deux cas, le métal obtenu était parfaitement fluide. D'après Van der Welde, le point de fusion du manganèse est 1 900° C. Celui du chrome est supérieur à celui du platine, et doit être voisin de 2 200° C.

Les données thermiques relatives au tungstène sont incertaines, et la marge de 315 calories est probablement trop petite, puisque la réduction de l'acide tungstique a été réalisée sans difficulté.

Sur les minerais de zinc cadmifères, par E. Jensch (*Berg.-u. Hüttenmännische Zeit.*, 1899, p. 14.)

L'auteur donne les résultats d'analyses effectuées sur des minerais de zinc de provenances diverses, en ce qui concerne leur teneur en cadmium.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, mars 1899, p. 199.

Dans la plupart des traités de métallurgie, on indique que les minerais de zinc de la Haute-Silésie contiennent 2 à 5 °/₀ de cadmium ; mais l'auteur a trouvé que le minerai extrait actuellement de ces mines n'en contient que 0,004 à 0,306 °/₀, soit en moyenne 0,102 °/₀.

La blende du Harz supérieur, également réputée pour sa haute teneur en cadmium, n'en contient, cependant, que 0,01 °/₀ au maximum, et parfois elle en est totalement exempte.

Pour les minerais de Saxe, la teneur en cadmium varie de 0,011 à 0,100 °/₀ ; pour ceux de Styrie et Carinthie, de 0,003 à 0,140 °/₀.

La plus forte teneur en cadmium — 0,46 °/₀ — a été trouvée dans un lot de 208 tonnes de blende noire de Finlande, mais la blende de Matlok et de Wanlockhead, de même que la variété jaune transparente de Cunillas, près Santander, en renferment également plus de 0,40 °/₀.

Dans les blendes suédoises et norwégiennes, la proportion varie de 0,047 à 0,40 °/₀. Les variétés les plus pauvres sont celles du nord de la Norwège. Elles ne renferment que 0,008 à 0,010 °/₀ de cadmium.

Le cadmium se rencontre également dans le charbon, où il existe probablement combiné à la pyrite. La plus forte proportion trouvée a été de 0,008 °/₀ dans une houille brute ; le même charbon lavé n'en contenait plus que 0,001 °/₀.

Une forte proportion du cadmium que renferment les minerais de zinc est perdue pendant la calcination. La moyenne de 0,110 °/₀ dans les blendes silésiennes tombe à 0,042 °/₀ après grillage. Le cadmium se condense en partie avec les poussières, qui en renferment 0,22 à 2,02 °/₀.

Désintégration d'un alliage de nickel et d'aluminium, par M. SPERRY (*American Institute of Mining Engineers ; Engineering*, 1899, p. 508).

Il y a quelque temps, l'auteur eut l'occasion de préparer un alliage de nickel et d'aluminium, à parties égales, et d'y ajouter de petites quantités d'aluminium pur. Le nickel fut fondu dans un creuset de plombagine sous une couche de borax, et, à une température convenable, l'aluminium fut ajouté, et la masse entière fut agitée au moyen d'une tige en plombagine. L'alliage devint immédiatement incandescent et se mit en ébullition. On le coula alors dans des moules en fer, sous forme de lingots pesant environ 10 livres. Quand le métal fut coulé, il était très liquide et exempt de de cette viscosité qu'on a souvent remarquée dans le nickel et les alliages de nickel. La couleur de l'alliage est grise, se rapprochant de celle du fer forgé, et la cassure est dépourvue de toute apparence cristalline. Il est tout à fait cassant et on peut de suite le réduire en poudre dans un mortier. On avait préparé plus de métal qu'il n'en fallait, et le reste, qui n'avait pas servi, fut placé dans une boîte en bois fermée, et mis de côté. Environ trois mois après, on eut besoin de se servir de nouveau de cet alliage, et on ouvrit la boîte. Elle ne contenait plus rien, si ce n'est une poudre d'un gris foncé. Rien ne faisait supposer que l'on retrouverait l'alliage dans cette condition. On essaya de faire fondre la poudre et de lui rendre la forme de lingots, mais ce fut en vain. Il y avait désintégration complète du métal. On résolut de faire un nouvel échantillon de l'alliage, et de surveiller la matière depuis le commencement. Dans la seconde expérience, les conditions furent identiquement les mêmes qu'à la première, sauf que le spath fut substitué au borax comme fondant. On fit cette substitution, parce que l'on pensa que peut-être le borax pouvait avoir été décomposé, de sorte que le bore ou le sodium, ou tous les deux, fussent entrés dans l'alliage. On ne constata aucune différence entre la couleur du métal et celle de l'alliage précédent. Les lingots furent abandonnés pendant quelque temps à l'air libre et observés avec soin. Environ un mois après, des fissures apparaissaient à la surface des lingots, et, à mesure que le temps s'écoulait, elles s'étendaient davantage et pénétraient plus profondément ; bientôt de nouvelles cassures apparurent et le lingot se fendit en un certain nombre de gros morceaux. Cette transformation se poursuivit pendant deux mois, c'est-à-dire jusqu'à ce que la masse entière eut été changée en une poudre grossière. On recommença l'expérience en faisant fondre le nickel et l'aluminium avec un fondant ; puis, afin de s'assurer qu'aucun réactif étranger n'existait dans l'alliage, les ingrédients furent fondus sans aucune sorte de fondant. Dans chaque cas les résultats furent les mêmes.

On sait très bien que beaucoup d'alliages sont sujets à la désagrégation, principalement certains alliages d'étain et d'aluminium. De même, le bronze est sujet, plus ou moins, à ce phénomène ; mais l'auteur croit que la désagrégation d'un alliage de nickel et d'aluminium n'avait jamais été observée auparavant. Un alliage à 90 °/₀ de nickel et 10 °/₀ d'aluminium a été préparé par l'auteur le 16 septembre 1895 ; et l'examen récent du lingot n'a révélé aucune trace de désagrégation. Cette désagrégation, d'après les plus récentes recherches, ne se produit que dans l'alliage à parties égales de chacun des constituants.

Métaux à l'état colloïdal, par O. LOTTERMOSER (*Versammlung der Ges. Deuts. Naturforscher u. Aertze, Chem. Zeit.*, 1899, 864).

L'argent colloïdal de Carey Lea, obtenu en réduisant le nitrate d'argent par le sulfate ferreux en présence d'un citrate alcalin, est précipité par tous les électrolytes. Dans une étude quantitative des conditions de la précipitation, l'auteur a trouvé que les quantités des différents acides nécessaires pour précipiter l'argent colloïdal de concentration donnée, sont précisément proportionnelles à cette concentration. Une relation analogue avait été découverte par Bodlander pour la précipitation du kaolin en suspension, de sorte que l'on peut sans aucun doute considérer les solutions colloïdales comme renfermant en suspension des particules *solides* extrêmement fines.

Les sels alcalins des acides dont les sels d'argent sont solubles précipitent l'argent en suspension sous la forme colloïdale. Les sels alcalins des autres acides le précipitent à l'état d'argent métallique.

L'auteur a préparé le mercure colloïdal, le bismuth colloïdal et le cuivre colloïdal par réduction de leurs solutions au moyen du chlorure stanneux en présence d'un citrate alcalin, le premier en solution acide, les autres en solution alcaline. Tous renferment une petite proportion d'étain à l'état d'acide stannique colloïdal.

CHIMIE AGRICOLE

Dosage de la potasse à l'état de perchlorate dans les engrais.

Par **M. F. S. Shiver.**

(*The Journal of the American Chemical Society*, 1899, p. 33.)

L'emploi toujours croissant des sels de potasse comme agents fertilisants a fait du dosage de la potasse une question d'importance capitale pour la chimie agricole. Depuis plusieurs années, on s'efforce, surtout en Allemagne, de réaliser dans ce but une méthode analytique à la fois simple, rapide et exacte. On conçoit tout l'intérêt que présenterait cette méthode pour les Allemands, qui sont à peu près les seuls détenteurs des sels de potasse.

Les chimistes allemands croient avoir résolu le problème par l'adoption de la méthode dite de Stassfurt, qui permet de séparer la potasse au moyen du chlorure de platine, après avoir éliminé l'acide sulfurique par le chlorure de baryum en léger excès et en solution fortement acide. Cette méthode est à la fois rapide et exacte, avec tendance à donner des résultats plutôt un peu trop forts. Elle ne présente que très peu d'avantages sur la méthode Lindo-Gladding, en ce qui concerne la précision et la rapidité.

Je donnerai tout d'abord quelques résultats analytiques obtenus par la méthode de Stassfurt, en opérant sur des mélanges artificiels de sulfate ou de chlorure de potassium chimiquement pur avec des impuretés analogues à celles que renferment les sels potassiques naturels que vend le commerce.

TABLEAU I

	K^2SO^4 employé (grammes)	K^2SO^4 trouvé (grammes)	Erreur en K^2SO^4 (grammes)	Erreur en K^2O (grammes)
Sulfate de potasse	0,3284	0,3291	+ 0,0007	+ 0,0004
» »	0,3284	0,3289	+ 0,0005	+ 0,0003
Sulfate de potasse et de magnésie	0,1856	0,1863	+ 0,0007	+ 0,0004
» » »	6,1856	0,1870	+ 0,0014	+ 0,0008
Kaïnite	0,1000	0,1003	+ 0,0003	+ 0,0002
»	0,1000	0,1009	+ 0,0009	+ 0,0005
	KCl employé (grammes)	KCl trouvé (grammes)	Erreur en KCl (grammes)	Erreur en K^2O (grammes)
Muriate	0,2506	0,2498	— 0,0008	— 0,0005
»	0,2522	0,2514	— 0,0008	— 0,0005

Pour calculer le chloroplatinate de potasse en sulfate de potasse, on a employé le facteur 0,35694, qui est sensiblement le même que celui recommandé dans la méthode de Stassfurt (0,357). De même, le facteur employé pour transformer le chloroplatinate en chlorure est 0,30557, alors que la méthode officielle de Stassfurt indique 0,3056. Comme on le voit par le tableau ci-dessus, les résultats sont très exacts, avec une légère tendance à l'erreur en trop.

Mais, en raison de l'importance croissante de l'industrie et du commerce des engrais potassiques, il est utile de rechercher une méthode de contrôle basée sur un autre principe. Toutes les méthodes employées actuellement reposent sur l'emploi du chlorure de platine. Elles sont donc toutes sujettes aux mêmes causes d'erreur, en particulier la solubilité du chloroplatinate de potasse dans l'alcool à 80 % employé au lavage.

De tous les sels que la potasse forme avec les acides, le perchlorate est celui qui semble le mieux indiqué comme base d'une autre méthode analytique, puisqu'il est presque insoluble dans l'alcool fort. En outre, tous les perchlorates autres que ceux de potasse et d'ammoniaque sont solubles dans ce véhicule.

Le dosage de la potasse à l'état de perchlorate n'est pas nouveau. Il est dû à Sérullas qui, le premier, observa l'insolubilité de ce sel dans l'alcool, et à Schlœsing qui fit, de cette observation, la base d'une méthode analytique. Cette méthode, perfectionnée par Kraut, n'a cependant jamais reçu d'application générale, parce que, même sous sa forme modifié, elle donne des résultats inexacts.

W. Wense (1) l'a rendue utilisable en diminuant la solubilité du perchlorate dans l'alcool par l'addition d'un léger excès d'acide perchlorique. Le mode opératoire recommandé par Wense est le suivant :

La solution, débarrassée d'acide sulfurique et des autres acides non volatils, est évaporée avec de

(1) *Zeits. ang. Chem.*, 1891, p. 691 et 1892, p. 233.

l'acide perchlorique dans une capsule de porcelaine. Pour rendre le perchlorate facile à laver, il faut l'obtenir à l'état granuleux. On y parvient en chauffant la solution au bain-marie, avant d'ajouter l'acide perchlorique.

Ce réactif doit être versé dans la solution goutte à goutte. Dans tous les cas, il faut employer une quantité d'acide perchlorique représentant 1,5 à 1,75 fois la quantité théoriquement nécessaire à la décomposition du sel de potasse. On évapore alors la solution jusqu'à disparition complète de toute odeur d'acide volatil. Pour le lavage on emploie de l'alcool à 96 $^0/_0$, additionné de 2/10 de son poids d'acide perchlorique.

Le résidu de l'évaporation est traité par 10 centimètres cubes de la solution alcoolique de lavage, qui dissolvent 0,02 partie de potasse, et l'on broie le mélange avec un agitateur en verre.

On décante sur un filtre taré, qui a été préalablement séché à 120-130° C. On recommence le broyage avec l'agitateur en verre, et l'on traite de nouveau par 10 centimètres cubes de liqueur de lavage. On jette alors le précipité sur le filtre, et on le lave à l'alcool pur pour le débarrasser de l'acide perchlorique. On pèse le filtre et son contenu après séchage à 120°-130° pendant vingt-cinq minutes.

Une partie de perchlorate de potasse correspond à 0,5382 partie de chlorure de potassium ou à 0,6289 partie de sulfate de potasse.

D'après l'auteur, le lavage complet, lorsqu'on l'effectue à l'aide d'une bonne trompe à eau, ne demande que fort peu de temps et n'exige que 50 à 70 grammes d'alcool.

Si la substance primitive renferme de l'acide sulfurique, il faut séparer celui-ci au moyen de chlorure de baryum, avant de précipiter la potasse par l'acide perchlorique.

L'auteur a appliqué cette méthode à l'analyse du chlorure de potassium chimiquement pur, du muriate commercial, de la kaïnite et de la carnallite. Les résultats obtenus ont été bons.

R. Caspari (1) recommande de recueillir le perchlorate de potasse dans des tubes garnis d'amiante, et de les sécher à 130-150° C., pendant vingt minutes. On place alors les tubes dans un exsiccateur, et, après refroidissement, on les pèse.

D'après Caspari, la méthode est applicable aux engrais, cendres, etc., en présence d'acide phosphorique, de terres alcalines, fer, alumine et manganèse, si l'on a soin d'obtenir les prescriptions suivantes :

Après élimination de l'acide sulfurique, la solution chlorhydrique est évaporée pour chasser l'acide libre. Le résidu est agité avec 20 centimètres cubes d'eau bouillante, et l'on ajoute une fois et demie la quantité d'acide perchlorique nécessaire à la décomposition de tous les sels.

La solution est évaporée, en agitant fréquemment, jusqu'à consistance sirupeuse, on ajoute encore un peu d'eau bouillante, et l'on évapore de nouveau jusqu'à disparition complète de l'acide chlorhydrique et apparition des fumées blanches d'acide perchlorique. Il faut éviter d'évaporer de trop grandes quantités d'acide perchlorique.

Dans le cas où l'évaporation aurait été poussée un peu trop loin, il faudrait rajouter une petite quantité de réactif.

Après refroidissement, le contenu plus ou moins sirupeux de la capsule est agité avec 20 centimètres cubes environ d'alcool de lavage (alcool à 96 $^0/_0$ additionné de 0,2 $^0/_0$ d'acide perchlorique). Il faut avoir soin de ne pas réduire le perchlorate de potasse en poudre fine. Lorsque la solution alcoolique est bien limpide, on la décante sur un filtre en amiante, on recommence le lavage, la décantation, etc.

Finalement, on débarrasse le résidu de l'alcool qu'il contient par chauffage modéré, on évapore de nouveau avec 0,3 gr. d'acide perchlorique et un peu d'eau, on lave la masse refroidie avec quelques centimètres cubes d'alcool, on jette le tout sur filtre et on lave finalement à l'alcool pur.

D'après Caspari, le perchlorate de potasse obtenu par cette méthode ne contient pas d'acide phosphorique, ou n'en contient que des traces (en moyenne 0,00057 gr. d'acide phosphorique).

Dans la séparation de l'acide sulfurique, Caspari évite les pertes de potasse en précipitant en solution fortement chlorhydrique, à la température de l'ébullition, au moyen d'une solution acide et concentrée de chlorure de baryum. Les expériences de l'auteur montrent que la méthode est également applicable en présence d'autres acides non volatils au bain-marie, tels que les acides chromique, borique, tartrique et oxalique.

Si la substance primitive renferme des sels ammoniacaux, il faut les décomposer par la soude caustique ou la chaux, ou par une calcination préalable.

A. Kreider a suivi de point en point la méthode proposée par Caspari, et il a obtenu de très bons résultats. Il préfère employer, pour la filtration du perchlorate, un creuset de Gooch. En présence d'acide phosphorique (dont la séparation préalable n'est pas nécessaire), il vaut mieux, d'après les expériences de Kreider, abandonner le précipité de perchlorate au repos en présence d'un excès d'acide perchlorique, avant de traiter par l'alcool.

Six essais, faits sur des échantillons ne renfermant aucune autre base que la potasse, et ne contenant aucun acide fixe, ont donné les résultats suivants :

Dans deux cas, la quantité théorique de potasse a été retrouvée sous forme de perchlorate ; dans trois cas, on a constaté une perte de 0,0002 gr., et, dans un cas, une perte de 0,0003 gr. Dans chaque essai, on opérait sur 0,1 gr. de chlorure de potassium.

Pour vérifier l'exactitude de la méthode de Kreider, j'ai préparé une dissolution de chlorure de potassium chimiquement pur en dissolvant 1,0005 gr., de ce sel dans 200 centimètres cubes d'eau. Un centimètre cube de cette solution renfermait 0,005 gr. de chlorure de potassium. Les analyses ont été faites d'après la méthode de Caspari, mais en employant un creuset de Gooch, selon les indications de Kreider. Toutefois, dans les premières expériences relatées plus loin, le perchlorate a été recueilli sur filtre taré, selon les indications de Wense.

---

(1) *Zeits. ang. Chem.*, 1893, p. 68.

Le précipité a été lavé, séché, redissous dans l'eau bouillante ; la solution a été évaporée à sec dans une capsule de platine, et le résidu pesé.

Dans toutes les expériences, le perchlorate obtenu était un peu coloré. Le filtre du papier est, en effet, légèrement attaqué par l'acide perchlorique, qui le carbonise sur les bords pendant le séchage. Lorsqu'on traite ensuite le précipité par l'eau bouillante, une petite quantité de matière charbonneuse se dissout et passe en solution avec le perchlorate.

Les résultats obtenus en pesant le perchlorate de potasse dans des capsules de platine, comme il est indiqué ci-dessus, ont été les suivants :

TABLEAU I

	Solution de KCl employée cc.	Équivalant à KCl (grammes)	KCl trouvé (grammes)	Erreur en KCl (grammes)	Erreur en K^2O (grammes)
I	6,2	0,0310	0,0310	+ 0,0000	+ 0,0000
II	8,1	0,0405	0,0411	+ 0,0006	+ 0,0004
III	5,0	0,0250	0,0550	+ 0,0003	+ 0,0002
Moyenne		0,0322	0,0325	+ 0,0033	+ 0,0002

L'erreur moyenne en KCl est donc de 0,0003 gr. Il est possible que cette légère erreur soit due à l'attaque du papier à filtre que j'ai indiquée plus haut. La pesée en capsule de platine n'est donc pas à recommander, bien que les résultats qu'elle fournit soient encore suffisamment exacts pour les usages courants.

Dans les expériences suivantes, le chlorure de potassium employé à l'analyse était pesé directement, et le perchlorate était pesé sur un creuset de Gooch.

TABLEAU II

	KCl employé (grammes)	KCl trouvé (grammes)	Erreur en KCl (grammes)	Erreur en K^2O (grammes)
I.	0,0848	0,0859	0,0011	+ 0,0007
II	0,0217	0,0217	0,0000	0,0000
III	0,0419	0,0413	— 0,0006	— 0,0004
IV	0,1007	0,1009	+ 0,0002	+ 0,0001
V	0,1003	0,1015	+ 0,0012	+ 0,0008
VI	0,1016	0,1015	— 0,0001	— 0,0000
VII	0,0217	0,0210	— 0,0007	— 0,0004
Moyenne		0,0677	+ 0,0002	+ 0,0001

L'analyse n° 1 a donné un résultat un peu fort, qui est probablement dû à ce que je n'étais pas encore suffisamment familiarisé avec la méthode. En ne tenant pas compte de cet essai, les moyennes sont les suivantes :

	KCl employé (grammes)	KCl trouvé (grammes)	Erreur en KCl (grammes)	Erreur en K^2O (grammes)
Moyenne.	0,0647	0,9147	0,0000	0,000

Il semble donc que, pour les mélanges exempts d'autres bases que la potasse et exempts d'acides fixes, le dosage de la potasse à l'état de perchlorate donne des résultats aussi précis que le dosage à l'état de perchlorate.

Après l'azote et l'acide phosphorique, la potasse est le composé que l'on a le plus souvent à déterminer dans les engrais, les plantes et les sols. La potasse est généralement combinée à l'acide sulfurique, nitrite ou carbonique, et plus rarement à l'acide phosphorique.

Ces sels sont presque toujours associés à des sels d'alcalis ou de terres alcalines. Il s'agit donc, maintenant, de savoir si la méthode à l'acide perchlorique est applicable au dosage de la potasse lorsque celle-ci est associée à d'autres bases et à des acides fixes, tels que l'acide sulfurique et l'acide phosphorique.

En ce qui concerne les bases, quelques auteurs ont prétendu qu'elle gênait le dosage de la potasse par l'acide perchlorique.

Par contre, Schlœsing a montré que, dans le mélange suivant :

Chlorure de potassium. . . . . ,	0,0835	gramme
Sulfate de magésie	0,2740	»
Chlorure de sodium	0,1298	»
Chlorure de calcium.	0,2330	»

on pouvait doser la potasse par l'acide perchlorique, en ayant soin d'éliminer au préalable l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Dans ces conditions, et en suivant la méthode indiquée plus haut, on récupère, en effet, 0,0814 gr. de chlorure de potassium.

Kreider a également montré que la magnésie ne gênait en aucune façon. Il a traité 0,1500 gr. de

carbonate de magnésie par l'acide perchlorique, évaporé jusqu'à dégagement de fumées d'acide perchlorique, puis refroidi.

Le perchlorate de magnésie a cristallisé, et, en le traitant par l'alcool, il a obtenu une solution parfaitement limpide.

On a également prétendu qu'il était nécessaire d'éliminer tous les acides fixes avant de séparer la potasse sous forme de perchlorate. Cependant, Caspari et Kreider ont montré que, seule, l'élimination de l'acide sulfurique était nécessaire. Kreider a indiqué, de plus, que, pour séparer complètement la potasse de l'acide perchlorique, il faut recouvrir le perchlorate de potasse d'un assez grand excès d'acide perchlorique, avant de le traiter par l'alcool.

Préparation de l'acide perchlorique

L'acide perchlorique n'étant pas un produit de commerce courant, il est bon de pouvoir le préparer à l'état pur au laboratoire.

Je décrirai quatre méthodes.

Méthode de Schlœsing. — On commence par préparer du perchlorate de potasse, au moyen du chlorate, en chauffant ce dernier à la manière ordinaire. Après décomposition du chlorate, la masse est traitée par l'eau bouillante, et la solution est refroidie rapidement. Le perchlorate de potasse se sépare sous forme de cristaux, et le chlorure reste en solution, ainsi qu'une petite quantité de perchlorate. Le perchlorate est ensuite dissous, et traité par une quantité d'acide fluosilicique suffisante pour obtenir le fluosilicate de potasse et mettre l'acide perchlorique en liberté. Le fluosilicate de potasse est séparé par le filtre, et la solution d'acide perchlorique est concentrée, puis traitée par l'ammoniaque. Le sel ammoniacal est alors décomposé par l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique, puis la solution est évaporée au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse.

On abandonne le liquide au repos pendant un jour ou deux pour laisser se déposer toute trace de perchlorate de potasse qu'il pourrait contenir. Le liquide surnageant peut être alors employé pour l'analyse, après avoir été soumis à un essai à blanc.

Procédé de Perrey. — Perrey a cherché a éviter la présence de toute trace de potasse dans le réactif. Il met à profit le principe établi par Sérullas, et d'après lequel l'acide chlorique, distillé, fournit le tiers de son poids d'acide perchlorique.

Le chlorate de baryte, qu'il est facile de préparer, est dissous dans l'eau, et la solution est précipitée par l'acide sulfurique, en ayant soin de laisser un léger excès de chlorate non décomposée. Après filtration du sulfate de baryte, la solution d'acide chlorique est concentrée, puis distillée. On recueille comme acide perchlorique ce qui passe à la distillation à partir du moment où les vapeurs blanches apparaissent à l'intérieur de la cornue [1].

Méthode de Caspari. — Cette méthode est très analogue à celle de Schlœsing. On commence par préparer le perchlorate de potasse au moyen du chlorate, d'après la méthode ordinaire. Le perchlorate de potasse obtenu est dissous, puis traité par l'acide hydrofluosilicique à la température de l'ébullition :

$$2\,KClO^4 + H^2SiF^6 = K^2SiF^6 + 2\,HClO^4.$$

La solution est filtrée sur un filtre en amiante et au moyen de la trompe à eau. Le liquide filtré, clair, est évaporé au bain-marie à un petit volume, et abandonné au repos pendant vingt-quatre heures, pour faciliter la séparation de toute trace de perchlorate ou de fluosilicate de potasse. On filtre de nouveau, on étend d'une égale quantité d'eau, et on ajoute un léger excès de chlorure de baryum pour éliminer les dernières traces d'acide sulfurique et d'acide hydrofluosilicique. Le liquide clair qui surnage est décanté, puis évaporé au bain-marie jusqu'à l'apparition de fumées blanches d'acide perchlorique.

Après avoir laissé séparer les dernières portions de perchlorate de potasse qui peuvent rester en solution, on étend d'eau et l'on précipite la baryte par l'acide sulfurique. On abandonne la solution au repos pendant quelques jours, et on la filtre.

Elle est alors prête pour l'usage.

Méthode de Kreider. — Cette méthode est la plus simple de toutes celles proposées pour la préparation de l'acide perchlorique. Elle consiste à préparer du perchlorate de soude en chauffant le chlorate à la manière ordinaire, à décomposer ce perchlorate de soude par l'acide chlorhydrique pour mettre en liberté l'acide perchlorique, et à séparer par décantation ou filtration le chlorure de sodium qui s'est déposé. La solution filtrée est concentrée au bain-marie jusqu'à l'apparition de fumées blanches. Elle est alors prête pour l'usage.

Il est évident que l'acide perchlorique ainsi préparé n'est pas chimiquement pur, puisque le chlorure de sodium n'est pas absolument insoluble dans l'acide chlorhydrique. Mais, si l'on essaye au nitrate d'argent une portion du liquide ainsi préparé, on peut constater que tout le chlorure de sodium qui a pu rester en solution est transformé en perchlorate.

Au cours de mes recherches, j'ai préparé à plusieurs reprises de l'acide perchlorique par la méthode de Kreider, et elle m'a toujours fourni des résultats très satisfaisants. Les solutions que j'obtenais donnaient, il est vrai, une petite quantité de résidu insoluble dans l'alcool. Mais l'erreur provenant de cette cause est absolument négligeable, et il est d'ailleurs facile d'en tenir compte en déterminant ce résidu, une fois pour toutes, sur un volume connu de la solution d'acide perchlorique que l'on emploie à l'analyse.

---

(1) Voir Grandeau. — *Traité d'analyse des matières agricoles*, I, p. 88-91.

Un nouvel engrais phosphaté. Phosphate d'alumine préparé.

Par **M. Zecchini.**

(*La Chimica industriale*, janvier 1900.)

Depuis quelques mois, une maison anglaise, représentée par MM. Ved. Malatto et Cie, de Gênes, a mis sur le marché un nouveau composé phosphaté, dit *phosphate d'alumine préparé*, auquel les vendeurs attribuent une efficacité égale à celle des scories Thomas ; en fait, ceux-ci vendraient leur produit pour remplacer ces dernières, et à un prix, par unité d'acide phosphorique, égal, sinon supérieur, à celui des scories.

Un avis m'ayant été demandé par quelques Comices agricoles et Syndicats, relativement à cet engrais, je me suis proposé d'effectuer quelques essais de cultures comparées afin d'en apprécier l'efficacité, et, entre temps, j'ai voulu en étudier la composition, ainsi que la façon dont il se comporte sous l'action des réactifs les plus généralement employés aujourd'hui pour évaluer l'assimilabilité et l'efficacité des composés phosphatés, en tant que substances fertilisantes.

Je dois déclarer que, malgré mes demandes répétées, relativement à l'origine et à la provenance de cette substance, je n'ai pu obtenir, à ce sujet, aucune indication. J'ignore donc s'il s'agit d'un minéral simplement pulvérisé, ou bien de quelque résidu industriel, ainsi que le mot *préparé* pourrait le faire croire.

La substance, telle qu'elle se présente dans le commerce, est en poudre fine, de couleur rose sale et d'apparence amorphe. Une analyse de celle-ci m'a fourni les résultats suivants :

Eau dégagée entre 100 et 110°	7,21 %
» » au rouge	0,12 »
Résidu insoluble dans HCl	12,63 »
Anhydride phosphorique	42,22 »
Oxyde d'aluminium	25,45 »
Oxyde ferrique	11,90 »
Oxyde de calcium	0.35 »
	99,88 %

La partie insoluble dans l'acide chlorhydrique présente la composition suivante, par rapport à 100 parties de substance primitive :

Silice	10,32 %
Oxydes de fer et d'aluminium	1,38 »
Oxyde de calcium	0,55 »
Oxyde de magnésium	0,32 »
	12,57 %

Cette composition, rapportée à 100 parties de substance insoluble, donne les chiffres suivants :

Silice	81,71 %
Oxydes de fer et d'aluminium	10,92 »
Chaux	4,35 »
Magnésie	2,53 »
	99,51 %

Je dois ajouter que quelques essais qualitatifs m'ont démontré qu'il s'agit d'un orthophosphate et que, de plus, la substance est facilement soluble dans une lessive chaude de soude ou de potasse, ne laissant comme résidu insoluble qu'une partie siliceuse et de l'hydrate de fer.

De ces résultats analytiques, deux faits ressortent avant tout, à savoir : que le phosphate examiné doit être considéré comme un phosphate neutre ou basique d'alumine et de fer, et, en second lieu, qu'il s'agit très probablement d'un phosphate naturel simplement moulu.

Que l'on ne puisse le considérer, ni comme un superphosphate, ni comme un phosphate bibasique, il n'y a aucun doute sur ce point. Dans le premier cas, il devrait contenir au moins 1 partie d'anhydride phosphorique soluble dans l'eau en même temps que des sulfates, ce qui n'a pas lieu ; dans l'un et l'autre cas, il devrait, en outre, contenir une plus grande quantité d'anhydride phosphorique relativement à la proportion des bases.

La quantité que j'ai trouvée est encore insuffisante pour correspondre à celle des oxydes de fer et d'aluminium, si l'on veut convertir ceux-ci en phosphates neutres respectifs $Fe^2P^2O^8$ et $Al^2P^2O^8$. Une telle quantité devrait être de 45,99 %, tandis que l'on n'a trouvé que 42,22 % d'anhydride phosphorique.

Il est vrai qu'une certaine partie des oxydes de fer et d'aluminium trouvés pourrait provenir de l'attaque partielle du silicate par l'acide chlorhydrique, mais cette proportion ne saurait être grande, étant donnée la teneur en silice trouvée; par conséquent, il est très probable, comme je l'ai dit déjà, qu'il s'agit effectivement d'un orthophosphate neutre ou basique d'alumine, dans lequel cette base est partiellement remplacée par de l'oxyde ferrique.

Je dois rappeler, en outre, que les phosphates d'alumine, ou d'alumine et de fer, connus comme minéraux, tels que la Wavellite, la Redondite, etc., qui sont précisément des phosphates basiques d'alumine et de fer, jouissent, comme celui que j'ai examiné, de la propriété de se dissoudre facilement dans les lessives alcalines. Je considère donc comme assez probable que la matière que j'ai examinée doit être rangée parmi les phosphates naturels analogues à ceux que je viens de rappeler.

Mais, laissant de côté cette partie purement inductive, nous arrivons à la façon dont ce produit se comporte vis-à-vis des réactifs considérés comme propres à indiquer l'assimilabilité de l'acide phosphorique. J'ai voulu essayer dans ce but les solutions citriques que l'on emploie le plus communément aujourd'hui pour les scories, à savoir : le citrate d'ammonium acide de Wagner, et la solution d'acide citrique à 2 %. Ces deux réactifs furent préparés spécialement, avec les précautions voulues, et, par conséquent, se trouvaient être très récents.

Dans les deux cas j'introduisais, dans une fiole jaugée de 1/2 litre, 5 grammes de la substance sur laquelle je versais du dissolvant jusqu'au trait, en agitant doucement afin qu'elle ne s'attachât pas au fond, après quoi je soumettais les fioles à la rotation, pendant 1 heure, dans l'appareil habituel bien connu.

Les quantités d'anhydride phosphorique mises en dissolution furent pour ces deux fois, absolument minimes, soit : 0,32 % avec le citrate de Wagner et 1,34 % avec l'acide citrique à 2 %, comme moyennes de nombreux essais très concordants.

Je ne puis passer sous silence un fait assez bizarre, que j'eus l'occasion de remarquer au sujet de la façon dont se comporte ce phosphate avec la solution de citrate d'ammoniaque acide, d'après la méthode de Wagner.

Ayant, comme je l'ai déjà dit, fait un essai à la manière ordinaire, avec des solutions toutes récentes, préparées convenablement, la solubilité fut presque nulle, soit en opérant avec la solution concentrée (500 centimètres cubes pour 5 grammes de substance), soit en opérant avec la solution diluée (200 centimètres cubes de dissolution, plus 300 centimètres cubes d'eau pour 5 grammes de substance), comme on le fait pour les scories.

Ayant donc, une fois par hasard, employé du citrate d'ammoniaque acide, qui était resté depuis quelques mois dans un flacon et qui était envahi par les moisissures du *penicilium*, la solubilité du phosphate s'exalta énormément, la quantité dissoute, rapportée à la substance primitive, étant de 25,34 %, bien que j'eusse employé la solution diluée dans le rapport de 2 à 5, comme on fait pour les scories.

J'entrepris alors de répéter l'expérience, et, ayant abandonné pendant quelques mois, à part, du citrate acide, de manière qu'il fût envahi de nouveau par les moisissures, je renouvelai l'essai et, dans les mêmes conditions, j'obtins une quantité dissoute encore plus grande, soit de 29,95 % de la matière primitive.

Le fait est assez curieux, parce que les solutions étaient restées acides; n'ayant pu, cependant, l'étudier ultérieusement, je ne puis en donner une explication positive. Il y en aurait une, à mon avis, qui consisterait à admettre que, sous l'action des moisissures, il se soit formé d'autres sels d'ammonium, capables de mieux solubiliser le phosphate que le citrate d'ammonium. Je me réserve d'étudier de nouveau cet argument.

J'eus alors l'idée d'expérimenter le citrate neutre, tel qu'il est préparé dans nos stations agronomiques pour l'examen des superphosphates. Dans cet essai, je fis agir sur 5 grammes de substance 100 grammes de réactif dilué avec 150 centimètres cubes d'eau, et toujours dans des fioles de 250 centimètres cubes que je soumettais à la rotation, pendant 1 heure, dans l'appareil habituel. J'obtins de cette façon 0,86 % d'anhydride phosphorique dissous.

Ayant ainsi opéré à froid, je voulus aussi opérer à chaud. Je pris 5 grammes de substance que j'introduisis dans un ballon de 250 centimètres cubes avec 100 centimètres cubes de citrate neutre, complétant le volume avec de l'eau distillée. Je maintins le tout au bain-marie, pendant 1 heure à 40-45° C., en agitant souvent. Il s'est dissous dans ces conditions 5,47 % d'anhydride phosphorique. Comme on le voit, même avec le citrate neutre, la solubilité était faible.

Je voulus alors essayer l'emploi du citrate d'ammonium ammoniacal, préparé d'après Petermann, en faisant réagir, pendant 1 heure, dans l'appareil à rotation, 250 grammes de réactif sur 2,5 gr. de substance. Dans ce cas, la proportion d'anhydride phosphorique mise en dissolution fut vraiment notable et atteignit 25,79 % de la substance examinée.

Ce fait me conduisit à penser que la solubilité du phosphate d'alumine et de fer dût dépendre de l'alcalinité de la solution, et, pour m'en assurer, je disposai les expériences suivantes :

Dans quatre fioles jaugées de 250 centimètres cubes, j'introduisis respectivement 5 grammes de substance et 100 centimètres cubes de citrate neutre officiel. Dans la première, je complétai le volume avec de l'eau distillée, tandis qu'avant de faire cette opération pour les autres fioles, j'introduisis respectivement 5, 10, 20 centimètres cubes d'ammoniaque de densité 0,92. Toutes les fioles furent soumises à la rotation pendant 1 heure, et, après filtration, je précipitai de la même manière, dans toutes les liqueurs, l'acide phosphorique par le réactif magnésien.

J'obtins de cette manière les quantités suivantes d'anhydride phosphorique dissous :

Citrate neutre seul	0,86 %
» » + 5 cc. AzH^3	18,85 »
» » + 10 cc. »	31,17 »
» » + 20 cc. »	31,23 »

Il est donc évident que, pour solubiliser, à froid ou à chaud, une notable portion de ce phosphate, il ne suffit pas d'employer du citrate d'ammoniaque assez concentré, mais il est nécessaire que ce sel ait une forte réaction alcaline.

M'étant rendu compte de cela, je voulus enfin essayer si la solubilité du phosphate pouvait encore être augmentée, en diminuant la proportion de la substance par rapport à la quantité de réactif.

J'effectuai deux expériences dans lesquelles, maintenant les conditions de l'essai précédent, c'est-à-dire avec 100 centimètres cubes de citrate neutre officiel dans des fioles de 250 centimètres cubes, et addition de 20 centimètres cubes d'ammoniaque, je n'employai que 2,5 gr. de substance, au lieu de 5 comme la première fois. Dans une des expériences, la fiole fut maintenue froide, et soumise à la rotation

pendant 1 heure. Dans l'autre expérience, je chauffai la fiole à 40-45°, la maintenant également 1 heure en agitant souvent. Dans le premier cas, j'obtins 31,93 % et, dans le second, 36,67 % d'acide phosphorique soluble.

Il est évident, d'après cela, que la chaleur favorise la dissolution. A mon avis, ce procédé est celui que l'on devra suivre pour examiner cette substance, d'autant plus que j'ai constaté, avec preuves à l'appui, que les phosphates naturels ordinaires (phosphorite, apatite, etc.), réduits en poudre fine et essayés de la même manière, ne cèdent au dissolvant que des traces d'anhydride phosphorique.

Je ne veux pas m'étendre plus longuement sur ces faits, ni en déduire des conclusions trop absolues au point de vue pratique, d'autant plus que ma conviction profonde est que nos réactifs s'appliquent mal à la détermination de la vraie valeur fertilisante des engrais, et spécialement de ces phosphates, puisque à ce point de vue, la vraie preuve ne pourra être apportée que par des expériences de culture.

Aux recherches de laboratoire, on ne doit, à mon avis, confier uniquement que la distinction chimique relative à la nature de la matière que l'on a examiner.

Il est aussi non moins vrai que la façon dont se comporte ce phosphate d'alumine diffère assez de celle dont se comporte celui des scories, lequel est très soluble dans le citrate acide, dans les solutions d'acide citrique et (comme j'ai eu déjà l'occasion de le démontrer), même dans le citrate neutre, tandis que le phosphate d'alumine peut être regardé comme insoluble dans ces dissolvants. Donc, la solubilité dans un citrate notablement alcalin est tellement éloignée de ce qui peut se passer dans la nature par le fait des phénomènes osmotiques avec les sucs acides des racines des plantes, qu'elle ne peut être considérée comme très probante relativement à la valeur fertilisante.

Il faut noter, de plus, que ce phosphate manque presque complètement de chaux, même combinée, et tout à fait de chaux libre, laquelle, sans aucun doute, est un coefficient important de l'efficacité des scories. A cause de ce fait et d'autres déjà cités, il me semble que l'on peut dire qu'il serait au moins prématuré de vouloir comparer absolument pour le moment ce *phosphate d'alumine préparé* aux scories de déphosphoration.

Ce n'est pas une raison suffisante pour lui reufuser *a priori* le crédit d'un pouvoir fertilisant sensible. Il est doué d'une grande finesse (près de 90 % au tamis Kahl) et, avec une telle finesse, les phosphates de chaux naturels mêmes, bien qu'insolubles dans l'eau et peu solubles dans les dissolvants citriques ordinaires, citrates neutres et alcalins, donnent, pratiquement, de bons résultats, d'autant meilleurs qu'ils peuvent être bien mélangés à la terre, grâce à de bons labours.

Un bon jugement ne pourra donc être rendu, en un mot, au sujet de ce nouvel engrais phosphaté qu'à la suite d'expériences de culture sérieuses et d'une longue pratique. Pour mon compte, j'ai, comme je l'ai dit, préparé quelques expériences dont j'espère pouvoir rendre compte sous peu.

Il me semble que, pour le moment, j'agirais prudemment en n'assignant pas à l'unité d'acide phosphorique du phosphate d'alumine le même prix qu'elle atteint dans les scories, mais un prix intermédiaire entre ce dernier et celui qui est usité pour les phosphates naturels.

Sur la détermination des matières azotées assimilables et de l'azote albuminoïdes dans les fourrages et les denrées alimentaires.

Par **M.** le **Dr B. Sjollema.**

(*Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs-und Genussmittel*, 1899, page 413).

On suit ordinairement, pour la détermination de l'albumine assimilable dans les fourrages et les denrées alimentaires, la méthode de Stutzer, qui consiste à faire digérer la matière avec du suc gastrique artificiel. On peut faire, à l'emploi du suc gastrique, plusieurs objections :

1° Il n'est guère commode de préparer le réactif à l'aide d'estomacs de porcs ;

2° On n'est pas certain d'obtenir un produit suffisamment actif ;

3° Lorsqu'on a une série d'essais à faire, il n'est pas bien facile de faire tous les essais avec une liqueur ayant même force ;

4° Chaque fois qu'on prépare une nouvelle liqueur, on est obligé d'en évaluer la teneur en azote, en vue des corrections à faire ;

On pourrait obvier à tous ces inconvénients en remplaçant la liqueur de Stutzer par la pepsine sèche, telle qu'elle est employée en médecine et vendue dans toutes les pharmacies.

Cette pepsine conserve son activité pendant très longtemps, et on peut en tenir une provision suffisante, la teneur en azote en étant déterminée une fois pour toutes. En ce qui concerce son degré d'activité, on peut l'évaluer par un essai fort simple, prescrit par la pharmacopée allemande (3e édition), essai dont voici la description :

« Après avoir plongé un œuf dans l'eau bouillante, pendant dix minutes, on le laisse refroidir, on en « enlève le blanc que l'on réduit en poudre grossière ; 10 grammes de cette poudre sont mélangés à « 100 centimètres cubes d'eau à 50° et 10 gouttes d'acide chlorhydrique, et additionnés ensuite de « 0,1 gr. de pepsine. En abandonnant le mélange, pendant une heure, au repos à la température de 45° « et secouant fréquemment, toute l'albumine doit disparaître, ne laissant, du moins, que quelques rares « pellicules d'un blanc jaunâtre. »

Il m'a paru intéressant de faire quelques essais comparatifs avec différents fourrages, pour constater, avec certitude, si cette simplification de la méthode de Stutzer est réellement possible.

Le *modus operandi* de la méthode à la pepsine a été le suivant : 2 grammes de substance ont été mis

en digestion, au bain-marie à 38-40°, avec 430 centimètres cubes d'eau, 1 gramme de pepsine et 16 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 10 %; on a fréquemment agité.

La digestion a été continuée pendant quarante-huit heures, et, après refroidissement, la liqueur a été portée à 500 centimètres cubes. Pendant l'expérience, il a été ajouté 11 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 10 %, à trois reprises différentes, soit : après seize heures, après vingt-quatre heures et après quarante heures, comptées à partir du commencement de l'expérience. La liqueur renfermait donc finalement environ 1 % d'acide chlorhydrique. Dans le cas du froment et des carottes il n'a été fait usage que de 1/2 gr. de pepsine.

Les essais avec le suc gastrique artificiel ont été faits de la même manière au point de vue de la durée et de la température, ainsi qu'au point de vue des quantités d'acide chlorhydrique ajouté pendant l'expérience.

Le suc gastrique a été préparé exactement d'après la formule de Stutzer (1).

Chaque produit a été soumis à quatre essais, soit deux à la pepsine et deux au suc gastrique artificiel. Après la digestion, il a été procédé au dosage de l'azote par la méthode Kjeldahl, tant dans le résidu insoluble que dans une portion (200 centimètres cubes) de la liqueur. Les résultats de ces déterminations sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Substance examinée	Matières azotées dissoutes		Différence %	Matières azotées insolubles		Différence %
	Suc gastrique %	Pepsine %		Suc gastrique %	Pepsine %	
Blé	10,20	10,20	0	0,60	1,00	+ 0,4
Fèves	23,85	24,15	+ 0,3	2,15	1,90	— 0,25
Carottes (desséchées)	4,70	5,25	+ 0,55	0,95	1,1	+ 0,15
Tourteaux d'arachides	47,85	48,05	+ 0,2	1,65	1,75	+ 0,10
Tourteaux de lin I	40,00	40,20	+ 0,2	2,3	2,3	0
» » II	36,00	35,40	— 0,6	2,35	2,45	+ 0,10
» » III	34,90	35,50	+ 0,6	2,3	2,2	— 0,10
Pommes de terre (desséchées)	6,35	6,25	— 0,1	0,85	1,1	+ 0,25

Il ressort de ces essais que les résultats des deux méthodes concordent bien et que l'on peut remplacer le suc gastrique artificiel par la pepsine.

Je vais décrire aussi une modification de la méthode de dosage de l'albumine vraie d'après Stutzer (2), applicable surtout aux substances alimentaires visqueuses. Le *modus operandi* que j'ai suivi est le suivant :

1 gramme de substance a été bouilli avec 50 centimètres cubes d'eau, et additionné ensuite de 50 centimètres cubes d'alcool à 95 %. L'addition d'alcool doit se faire, dès le commencement de l'ébullition, par petites portions, et la liqueur doit être continuellement secouée. 50 centimètres cubes d'eau froide ont été ajoutés, aussitôt que possible, et ensuite 2 gouttes d'une solution d'alun saturée à froid et la quantité prescrite d'hydroxyde de cuivre. L'essai a été alors continué d'après la méthode originale. L'addition d'alcool rend la liqueur beaucoup moins visqueuse, ce qui permet une filtration parfaite et assez rapide.

Voici les résultats obtenus avec les deux procédés :

Substance examinée	Azote total %	Albumine pure d'après Stutzer %	Albumine vraie d'après la modification décrite %	Différence %
Foin	10,7	8,70	8,80	+ 0,1
Pommes de terre (desséchées)	7,1	4,85	4,85	0
Carottes (desséchées)	6,0	5,00	4,80	— 0,2
Blé	10,8	10,50	10,60	+ 0,1
Fèves	25,7	24,10	23,90	— 0,2

Ces chiffres prouvent que la méthode originale et la modification que j'ai imaginée fournissent des résultats identiques. Ils prouvent aussi que la méthode modifiée donne des résultats exacts dans le cas des tourteaux de lin et d'autres matières végétales plus visqueuses encore.

L'examen de quelques fourrages et denrées alimentaires, au point de vue de leur teneur en azote total, albumine vraie et matières azotées assimilables, a donné les résultats suivants.

(1) *Landw. Vers.-Stat.*, 1889, 36,323 et 1890, 37,111 ; voir aussi *J. König*, *Die Untersuchung landwirthsch. und gewerbl. wichti ger Stoffe*, 2e édit., 1898, pages 204 et 726.

(2) Pour la descripion de la méthode, voir *Journ. f. Landwisthschaft*, 1891, 29, 473 et *J. König*, *op. cit.*, p. 196.

Substance examinée	A Azote total °/o	B Albumine vraie °/o	C Matières azotées non albuminoïdes °/o	D Albumine assimilable et autres matières azotées solubles °/o	E Albumine vraie assimilable °/o	F Albumine vraie non assimilable °/o	G Assimilabilité des matières azotées calculée à l'aide de A et D °/o	H Assimilabilité de l'albumine vraie calculée à l'aide de B et E °/o
Foin	10,70	8,70	2,00	6,10	4,10	4,60	37,00	47,10
Pommes de terre (desséchées) .	7,10	4,85	2,25	6,20	4,00	0.90	87.30	82,40
Blé	10 80	10,50	0,30	9,80	9.50	1,00	90,70	90,50
Fèves	25,70	24,10	1,60	24,00	22,40	1,80	93,40	92,90
Carottes (desséchées)	6,00	5,00	1,00	5,00	4,00	1,00	83,30	80,00
Carottes (fraîches)	0,70	0,45	0,25	0,67	0,42	0,03	95,70	93,30
Tonrteaux de lin I	34,60	33,40	1,20	32,00	30,90	2,50	92,50	92,50
» II	34,80	32,70	2,10	32,60	30,50	2,20	93,70	93,30
» III.	38,30	37,00	1,30	36,10	34,70	2,30	94,30	93,80
» IV.	33,70	32,70	1,00	31,40	30,40	2,30	93,20	93,00
» V	33,50	32,00	1,50	31,40	30,00	2,00	93,70	93,60
Racine de manguier *a*). . . .	0,84	0,42	0,42	0,73	0,31	0,11	86,90	73,70
» *b*). . . .	1,00	0,50	0,50	0,89	0,39	0,11	89,00	78,00
» *c*). . . .	0,88	0,48	0,40	0,78	0,38	0,10	88,60	79,20
Navet (frais)	1,03	0,63	0,40	0,88	0,48	0,15	85,40	76,20

Note sur la détermination de l'azote dans les engrais contenant des nitrates.

Par **M. F. P. Veitch.**

(*The Journal of the American Chemical Society*, 1899, p. 1094).

John Fields (1) a décrit une modification de la méthode de Gunning (2). Dans cette modification, on emploie le sulfure de potassium seul, au lieu du sulfate de potasse et de l'hyposulfite de soude.

Entre les mains de Fields, la différence moyenne entre les résultats fournis par les deux méthodes est 0,02 °/0, la modification de Fields donnant les résultats les plus élevés.

J'ai fait usage de cette modification, en l'appliquant d'une façon un peu différente, et les résultats que j'ai obtenus ont été très satisfaisants. On place le nitrate dans le digesteur, on ajoute 35 à 40 centimètres cubes d'acide sulfurique contenant 34 grammes d'acide salicylique par litre, et on abandonne au repos jusqu'à ce que tout le nitrate soit dissous. On introduit alors dans le ballon 6 à 7 grammes de sulfure de potassium finement broyé, on chauffe sur une petite flamme pendant un quart d'heure, puis plus fortement jusqu'à ce que le liquide soit limpide. On laisse alors refroidir, puis on distille comme d'habitude.

Voici les résultats que m'a fournis cette méthode :

Nos	Méthode Gunning. °/0	Modification °/0	Nos	Méthode Gunning °/0	Modification °/0
603	3,70 3,75	3,84	767	2,69	2,68
648	4,45	4,45	782	2,64	2,59
659	2,73	2.90	786	1,24	1,18
719	1,48	1,52	793	2,34	2,39
722	3,15	3,09	808	1,98	2,05
723	1,77	1,81	809	1,11	1,07
725	2,73	2.81	819	2,18	2,13
727	2,51	2,52	820	2,27	2,32
731	2,25	2,25	833	2,76	2,83
733	2,90	3,00	888	4,26	4,18
738	6,62	6,50	917	3,07	3,19
742	5,99 5,75	5,85 5,88	919	2,15	2,17
747	4,30	4.42	924	3,58	3,58
755	3,12	3,22	927	1,91	1,84
756	1,96	2,05	928	2,61	2,58
757	2,88	2,97	933	3,34	3,26
			941	2,90	3,04

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, XVIII, p. 1102.
(2) *U. S Departmnt of Agriculture, Division of Chemistry*, Bulletin 46.

La différence maxima entre les deux méthodes est de 0,17 %, et la différence moyenne de 0,017 %. Au début, il est préférable d'employer une proportion d'acide sulfurique supérieure à celle que recommande Gunning.

L'opération n'est pas gênée par les mousses. La digestion exige une heure et demie, soit un quart d'heure de plus que dans la méthode de Gunning.

En somme, cette modification de Fields donne de bons résultats. Elle exige moins de produits que la méthode de Gunning, et elle exige moins d'attention.

Sur l'état actuel de la question de la rétrogradation de l'acide phosphorique soluble des superphosphates.

Par **M. L. Schucht**.

(*Die Chemische Industrie*, 1899, page 152.)

Depuis l'emploi des phosphates minéraux dans la fabrication des superphosphates, on se trouve en présence de questions qui, antérieurement, n'avaient aucune raison d'être avec les phosphates d'os et le guano. Il n'y avait pas lieu alors d'agiter la question de la rétrogradation de l'acide phosphorique soluble, par suite de l'absence de corps qui déterminent cette action. Ce phénomène ne commence à se manifester que lorsqu'on est obligé d'avoir recours aux phosphates minéraux. On soumettait ces produits au même traitement que les phosphates antérieurement employés, et on avait fini par constater que l'acide phosphorique rendu soluble rétrogradait, que, en d'autres termes, il redevenait peu à peu insoluble. Le mal une fois reconnu, on a cherché à y porter remède, et on a notablement modifié et amélioré le mode de désagrégation des phosphates minéraux, à tel point que ces matières premières permettent d'obtenir, à l'heure actuelle, des superphosphates qui ne le cèdent en rien aux superphosphates préparés au moyen de matières premières pures.

Mais il y a lieu de se demander quels sont les corps qui déterminent le phénomène de la rétrogradation. Bien que la question ne soit pas encore tout à fait résolue, on sait du moins les précautions qu'il faut prendre en employant tel ou tel phosphate brut. Dès lors, avant de désagréger le phosphate brut, il faut en soumettre un échantillon moyen bien préparé à une analyse qualitative et quantitative complète. Les résultats obtenus permettent de combiner les bases avec les acides trouvés, pour en former des sels, et de calculer alors la quantité d'acide nécessaire à la décomposition. Une fois en possession de ces données, il est aisé de faire une série de désagrégations d'essai, en prenant une quantité d'acide sulfurique quelque peu supérieure à la quantité théorique. Ces essais sont à même de renseigner sur la quantité d'acide phosphorique qu'il y a moyen de rendre soluble, de même que sur le degré de décomposition du phosphate examiné.

Le rendement d'un phosphate dépend essentiellement de son degré de décomposition par l'acide sulfurique et de la nature et de la quantité de substances étrangères qu'il contient ; en d'autres termes, il s'agit de connaître la proportion de phosphate qui échappe à la décomposition, la nature du résidu insoluble et la composition des sels formés. Les superphosphates sont des mélanges variables de sels, d'acides et de corps insolubles, qui, pouvant réagir les uns sur les autres, peuvent donner lieu à des précipités. Nous reviendrons sur ce point plus loin, et, avant tout, nous voulons montrer dans quelles conditions un superphosphate bien préparé peut subir la rétrogradation.

Le superphosphate, conservé en magasin, y est étalé d'abord à l'état pulvérulent, sans que les particules arrivent en contact intime ; mais, à mesure que de nouvelles quantités y sont jetées, il augmente en hauteur, se déplace lentement, devient de plus en plus solide et finit par ne former qu'une seule masse plus ou moins homogène. C'est à partir de ce moment seulement que le phénomène de la rétrogradation peut se manifester.

L'eau hygroscopique et l'acide libre sont mis en liberté et déterminent le contact intime des particules jusque-là isolés. Les différents corps se trouvent, pour ainsi dire, suspendus dans un liquide, et dès lors toutes les conditions sont requises pour qu'ils puissent agir les uns sur les autres : *corpora non agunt nisi soluta.*

Il est évident qu'en desséchant le superphosphate à 100° on ne fait qu'accélérer la décomposition, la mise en jeu des réactions qui, avec un superphosphate non desséché, ne se manifestent que lentement.

Le phosphate de la Floride renferme environ 46 % de matières solubles : $CaH^4P^2O^8$, H^2O ; H^3PO^4 ; $Fe^2(SO^4)^3$, $9H^2O$; $Al^2(SO^4)^3$, $18H^2O$; $MgSO^4$, $7H^2O$ et environ 54 % de matières insolubles : phosphate non décomposé ; $CaSO^4$, $2H^2O$; CaH^2 ; SiO^2 ; H^2SiO^3 ; $Al^2(SiO^3)^3$.

Quelle est la manière d'être du résidu insoluble vis-à-vis les matières solubles ? Le gypse, squelette du superphosphate, constitue une matière neutre, il n'est pas attaqué par l'acide phosphorique, et la loi de Berthollet ne trouve ici aucune application.

De tous les corps solubles mentionnés ci-dessus, c'est l'acide phosphorique libre (H^3PO^4) qui est le plus actif, et il attire, pour ainsi parler, chacune des particules insolubles pour saturer son acidité chimique. Le phosphate non décomposé est la première victime ; vient ensuite le silicate, et, si ce dernier se trouve en grande quantité, la quantité d'acide phosphorique ne suffit plus ; il y a alors perte d'acide phosphorique soluble, à l'état de $AlPO^4$ et de $CaHPO^4$. Le fluorure calcique n'est pas attaqué, et la silice n'entre pas en ligne de compte. En ce qui concerne l'acide phosphorique insoluble, il ne se trouve plus, dans le superphosphate emmagasiné, à l'état de $Ca^3P^2O^4$, mais à l'état de phosphate acide de calcium. Avec une teneur de 4 % d'acide phosphorique sous forme de H^3PO^4, le superphosphate peut con-

tenir 2 °/₀ d'acide phosphorique à l'état de $Ca^3P^2O^8$, sans qu'il y ait formation de $CaHPO^4$. Le phosphate devient donc, en magasin, plus riche en acide phosphorique soluble, mais, d'un autre côté, l'acide phosphorique soluble peut former des combinaisons insolubles.

En deuxième lieu, il faut mentionner la manière d'être du phosphate acide de calcium vis-à-vis les sels de fer et d'aluminium. L'oxyde ferrique existe, dans le phosphate de la Floride, à l'état de $FePO^4$ (1 °/₀), et, lors de sa désagrégation, il se dissout entièrement et forme, avec le phosphate de calcium, la combinaison $Fe^2(SO^4)^3$, $9H^2O$ que l'on retrouve dans le superphosphate. Lorsque la teneur en oxyde ferrique ne dépasse pas 1 °/₀, le sulfate ferrique reste en solution, à côté du phosphate acide de calcium, sans qu'il y ait perte d'acide phosphorique soluble, mais si la teneur en est plus forte, on peut s'attendre à une rétrogradation de l'acide phosphorique soluble, du moment que l'acide phosphorique libre seul ne suffit pas à emprêcher la formation de $FePO^4$. Toutes les anciennes vues sur la composition du phosphate ferrique précipité — $Fe^2O^3(P^2O^5)^2$; $2Fe^2O^3(P^2O^5)^3$, etc., sont erronées ; il y a simplement formation de $FePO^4$, $2H^2O$, ou simplement $FePO^4$.

L'alumine se rencontre à l'état de $AlPO^4$ dans la portion soluble, et à l'état d'argile Al^2SiO^3 dans la gangue ; l'albumine libre Al^2O^3 n'a été retrouvée, jusqu'ici, que dans le phosphate de la Somme. Le phosphate d'aluminium est aisément décomposable, mais le sulfate n'est pas aussi actif vis-à-vis du phosphate acide de calcium que le sulfate ferrique. Aussi peut-on dire que l'oxyde ferrique est plus nuisible que l'alumine.

Les sels de magnésie, ainsi que les petites quantités de sels alcalins qui existent dans les superphosphates, n'exercent aucune influence sur la rétrogradation de l'acide phosphorique soluble.

Conservation du fumier de ferme, par F. T. SCHUTT (*Rep. of the Select Standing Committee of the House of Commons on Agriculture and Colonisation*).

Pour déterminer la nature des transformations que subit le fumier de ferme avec le temps, on a gardé 4 tonnes d'un mélange de crottin de cheval et de bouse de vache (solide et liquide), dans un bâtiment en bois, à l'abri des intempéries, et on en a exposé une égale quantité à l'air libre.

Le fumier primitif présentait la composition suivante :

Eau	68,61 °/₀
Matière organique	24,23 »
Cendres	7,16 »
Azote	0,601 »
Acide phosphorique	0,31 »
Potasse	0,76 »

La proportion d'azote ammoniacal s'élevait à 0,083 °/₀, celle d'acide phosphorique soluble dans l'acide citrique à 0,19 °/₀ et celle de potasse à 0,68 °/₀.

Le tableau ci-dessous donne le poids primitif du fumier, sa matière organique et son azote, et les poids après 1, 3, 6, 9 et 12 mois.

	Poids total	Matière organique	Azote
Fumier frais	8000 livres (1)	1940 livres	48
» après 1 mois	5006 »	1440 »	42
» » 3 »	2980 »	879 »	39,5
» » 6 »	2308 »	803 »	»
» » 9 »	2224 »	760 »	36,5
» » 12 »	2185 »		»

Au bout d'un mois il y avait donc une perte de 13 °/₀ en azote. L'acide phosphorique assimilable (soluble dans l'acide citrique à 1 °/₀), avait augmenté de 24 °/₀. En ce qui concerne la potasse, il n'y avait pas de différence appréciable, mais la majeure partie de cette potasse (plus de 90 °/₀), se trouvait à l'état assimilable dans le fumier frais.

La perte en matière organique pendant le premier mois s'est élevée à 500 livres (environ 25 °/₀). Cette matière organique a une grande importance au point de vue du sol ; elle retient l'humidité, allège les sols trop lourds et sert de liant aux sols trop légers ou sablonneux ; en outre, elle renferme une réserve d'azote.

A la fin du troisième mois, les pertes en matière organique et en azote s'élevaient respectivement à 55 et 18 °/₀. Il n'y avait aucun changement nouveau dans les constituants minéraux. Au bout de 6 mois, le poids total avait encore diminué de 10 °/₀, tandis que la matière organique avait perdu en tout 59 °/₀ depuis le commencement. A la fin du neuvième mois, les pertes étaient les suivantes :

Matière organique	61 °/₀
Azote	24 »

Le fumier exposé à l'air a perdu 45 °/₀ de matière organique et 25 °/₀ d'azote pendant le premier mois. A la fin de l'année, les pertes s'élevaient à :

Matière organique	70 °/₀
Azote	36 »

Il y avait, en outre, une perte de potasse s'élevant à 40 °/₀ par suite du drainage par l'eau de pluie.

(1) 1 livre = 453 grammes.

Dans une seconde expérience, on a opéré sur deux lots de fumier que l'on a gardés à couvert pendant 4 mois, sous forme aussi compacte que possible. Un des lots avait été mélangé avec du gypse (150 livres). On ajoutait de l'eau de temps en temps pour empêcher la fermentation.

La proportion de matière organique a été réduite de 50 $^0/_0$; la perte d'azote a été très faible, et était la même dans les deux lots, c'est-à-dire avec ou sans gypse.

Le perchlorate dans le salpêtre du Chili, son influence nuisible sur les céréales et la betterave, par A. Zaharia (*Bull. Soc. Sciences Bucarest; J. Soc. Ch. Ind.*, 1899, p. 593).

Sur 206 échantillons de nitrate de soude analysés à Halle, 1 échantillon contenait 5-6 $^0/_0$ de perchlorate de soude; un autre, 3-4 $^0/_0$; trois, 2-3 $^0/_0$; onze, 1,5-2,0 $^0/_0$; trente-neuf, 1-1,5 $^0/_0$; les autres (151), moins de 1 $^0/_0$.

Des solutions contenant 0,05-0,1 $^0/_0$ de perchlorate sont restées sans effet sur la *germination* de la betterave à sucre, du seigle et du blé, et sans effet appréciable sur l'orge; elles avaient, au contraire, une légère influence sur la germination de l'avoine. Même les solutions à 1 $^0/_0$ n'ont qu'une action très faible sur l'orge.

L'influence du perchlorate sur le *développement* de l'avoine est beaucoup plus marquée que sur celui du seigle, du blé et de l'orge. Une solution à 0,001 $^0/_0$ est sans effet sur l'orge et le blé, mais non pas sur l'avoine et le seigle.

Les expériences faites sur des avoines ensemencées dans des sols différents ont montré qu'en employant du nitrate de soude à 1 $^0/_0$ de perchlorate, la récolte en grain et en paille diminue de 4 $^0/_0$. Avec le nitrate à 2 $^0/_0$ de perchlorate, la diminution du rendement en grain peut atteindre 25 $^0/_0$, tandis que le rendement en paille est beaucoup moins affecté.

La betterave à sucre est beaucoup moins affectée par le perchlorate que l'avoine, et l'effet peut n'être que temporaire. Un nitrate contenant jusqu'à 6 $^0/_0$ de perchlorate ne détruira pas une récolte de betteraves, bien que le rendement soit évidemment diminué. Le nitrate à 2 $^0/_0$ de perchlorate n'a aucune action. Enfin, le nitrate à 1 $^0/_0$ de perchlorate a plutôt une action avantageuse, tant au point de vue de la richesse en sucre que du coefficient de pureté.

Nitrification de l'azote organique, par V. Omeliansky (*Centralbl. f. Bakter.*, 1899, p. 473).

D'après les expériences de l'auteur, les cultures pures de la bactérie nitrifiante n'ont aucune action sur l'azote des composés organiques. Contrairement à ce que l'on avait allégué, ce résultat négatif n'est pas dû à une concentration trop forte. L'oxydation de l'azote organique exige que cet élément soit d'abord transformé en ammoniaque par la coopération d'au moins un organisme capable d'effectuer la fermentation ammoniacale des composés organiques. Les conclusions contraires, formulées par Frankland, Warrington et Stutzer, sont, d'après l'auteur, basées sur des erreurs d'observation.

L'auteur a confirmé sa conclusion négative par une série très complète d'expériences synthétiques. Il a pris des cultures pures de *B. racemosus*, de *B. nitrosomonas* et de *B. nitrobacter* et les a cultivées ensemble dans un bouillon ordinaire alcalin.

Avec le *B. racemosus* + *nitrosomonas* + *nitrobacter*, la nitrification s'est accomplie jusqu'à l'acide nitrique, en passant par l'ammoniaque et l'acide nitreux. Avec le *B. racemosus* + *nitrosomonas*, l'action s'est arrêtée à l'acide nitreux. Avec le *B. racemosus* + *nitrobacter*, il ne s'est formé que de l'ammoniaque, parce que l'absence d'organismes donnant naissance à l'acide nitreux supprimait tout aliment à l'organisme nitrifiant. Enfin, avec le *B. nitrosomonas* + *nitrobacter*, on n'a observé aucune espèce d'action, même au bout de dix mois.

Rôle du perchlorate dans les salpêtres du Chili employés comme engrais, par Mercker (*Landw. Vers.-Stat.*, LI, 31; *Chem. Centralbl.*, II [18], 935).

On a examiné, à Halle, 107 échantillons de nitrate du Chili. La composition moyenne était la suivante :

	Azote $^0/_0$	Nitrate de soude $^0/_0$	Perchlorate $^0/_0$
Maximum	15,6	94,7	5,64
Minimum	13,8	83,7	0,27
Moyenne	15,1	91,6	0,94

D'après ces résultats, on propose de tolérer une teneur de 1,5 $^0/_0$ en perchlorate.

A Pommritz, on emploie, pour déterminer le perchlorate, la méthode suivante :

I. — L'échantillon est mélangé avec une petite quantité d'hydrate ou de carbonate alcalin, calciné, et dans le produit de la calcination on dose le chlore total.

II. — On fait bouillir 5 grammes de nitrate pendant une demi-heure avec 10 grammes de poudre de zinc lavée (exempte de chlore), et 100 centimètres cubes d'une solution d'acide acétique à 1 $^0/_0$. Dans le liquide filtré on dose le chlore existant à l'état de chlorure et de chlorate.

III. — Le chlore à l'état de chlorure est déterminé dans la solution aqueuse du nitrate.

Les trois résultats obtenus dans les opérations ci-dessus permettent de calculer séparément le chlorure, le chlorate et le perchlorate. Sur 24 échantillons examinés qui contenaient du perchlorate, on en a trouvé 20 qui contenaient également du chlorate (0,1 à 1 $^0/_0$).

A Darmstadt, au printemps de 1897, on a fait une série d'expériences sur des avoines et des seigles de printemps, pour déterminer le rôle nuisible du chlorate et du perchlorate que renferment les nitrates du Chili. Les plants ont été traités, d'une part, avec une quantité de nitrate de soude pur correspondant à 500 kilos par hectare; d'autre part, avec la même quantité de nitrate, mais additionnée de proportions variables de chlorate et de perchlorate de potasse.

Dans le tableau ci-dessous, où se trouvent consignés quelques-uns des résultats obtenus, on a pris pour base l'accroissement du poids de récolte produit par le nitrate pur, et on l'a exprimé par + 100, aussi bien dans le cas de l'avoine que dans le cas de seigle.

	Acroissement ou diminution du poids de récolte	
	Avoine	Seigle
Avec nitrate de soude pur	+ 100	+ 100
Nitrate de soude + 1,5 % de perchlorate	+ 105	+ 99
« + 3,0 »	+ 101	+ 78
» + 4,5 »	+ 84	+ 66
» + 6,0 »	+ 77	+ 41
» + 9,0 »	+ 24	— 7
» + 12,0 »	+ 8	0
» + 15,0 »	+ 10	0
» + 18,0 »	0	0

Le chlorate n'agit pas d'une façon aussi fâcheuse que le perchlorate. Dans l'état actuel de la question, il serait difficile de fixer un maximum pour la teneur du nitrate en perchlorate, et il serait à souhaiter qu'on s'entendît d'abord sur la méthode à suivre pour doser ce corps.

Nouvelle méthode de dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates, par W. Hoffmeister (*Landw. Versuchsstat.*, L, 363).

L'auteur a abandonné l'emploi de l'acide citrique comme solvant de l'acide phosphorique dans les cendres d'os et, en général, dans tous les phosphates, sauf la scorie Thomas. Il propose l'emploi d'une solution ammoniacale d'acide humique, dans laquelle le phosphate est mis en suspension et soigneusement agité, en même temps qu'on fait passer un courant d'acide carbonique dans le liquide.

Dans une fiole de 2 litres où l'on a placé un peu de sable, on introduit une solution de 15 grammes d'acide humique dans l'ammoniaque diluée, 5 grammes du phosphate à analyser et au moins un litre d'eau. On fait passer dans le liquide un courant d'acide carbonique pendant 12 jours, en ajoutant de temps en temps un peu d'ammoniaque. Le liquide est alors versé dans une autre fiole, le sable est lavé, les eaux de lavage sont ajoutées au liquide primitif, le tout est complété à un volume connu, et enfin filtré. Les quatre cinquièmes du volume sont évaporés à sec au bain-marie avec un peu d'acide chlorhydrique, le résidu est repris par l'eau et l'acide chlorhydrique, filtré, lavé, et la liqueur claire est amenée à occuper 100 centimètres cubes. Dans un volume connu de cette solution on détermine l'acide phosphorique, le fer et la chaux. Dans le résidu on dose la silice.

L'alinite (*Biedermann's Centralbl.*, 1899, XXVIII, p. 156).

La préparation connue sous le nom d'*alinite* est une poudre jaunâtre, contenant une culture pure du *Bacillus Ellenbachensis alpha*, de Caron. Ce bacille jouit de la propriété d'assimiler l'azote atmosphérique et rend plus ou moins inutile l'emploi d'engrais azotés pour la culture des céréales.

Stoklasa a montré que ce bacille est une bactérie dénitrifiante et qu'il décompose la fibrine en rendant solubles 22 % de son azote au bout de 76 jours, tandis que, dans une autre expérience sans inoculation, 4 % seulement de l'azote passaient à l'état soluble. Des expériences analogues avec de la tourbe ont montré que, en 72 jours, 42 % de l'azote passaient à l'état soluble sous l'influence du microbe. Enfin, des expériences faites avec l'orge ont montré qu'il y avait fixation d'azote libre en présence d'alinite. Stoklasa a cependant conclu que le principal rôle du bacille consiste dans la transformation de l'azote des matières organiques du sol en azote assimilable.

Stutzer et Hartleb concluent que le bacille est aérobie, c'est-à-dire très analogue au *B. Mycoides* et au *B. Megatherium*, et que, dans sa manière de se comporter vis-à-vis des substances azotées, il ressemble à la bactérie de la putréfaction.

D'après Lauck, l'alinite serait une culture pure du *Bacillus sabtilis Ehrenberg*, développé dans une composition spéciale de pommes de terre en poudre. Il a trouvé que ce bacille jouit de la propriété de liquéfier l'albumine d'œuf bouillie. Une culture de ce bacille, à laquelle on avait ajouté des peptones, a rapidement dégagé l'odeur caractéristique de la triméthylamine.

En ce qui concerne l'utilité pratique de l'alinite, Caron affirme, d'après ses expériences, que l'emploi de cette substance augmente les rendements. Par contre, d'après Mœrcker, les preuves d'efficacité seraient absolument insuffisantes.

Un grand nombre d'essais ont été faits en pleine terre ; mais les résultats sont contradictoires.

Sur la dénitrification et les phénomènes de décomposition des produits excrémentiels dans le sol arable, par Kaz. Rogoyski (*Ang. Akad. Wissenschaft in Krakau*, 1899, p. 385).

L'auteur a fait une série d'expériences importantes qui lui ont permis de tirer les conclusions suivantes : 1° Sous l'influence d'une grande quantité de produits excrémentiels, l'azote, provenant de la dénitrification du salpêtre, peut, suivant les circonstances, s'échapper du sol à l'état de liberté, ou bien y rester sous forme de combinaisons insolubles ; 2° Lorsqu'on traite le sol par de l'urine (ou des sels ammoniacaux), mélangée à une très grande quantité de produits excrémentiels ou de paille, l'azote ammoniacal peut, suivant les circonstances, être transformé en azote libre ou bien en combinaisons insolubles. Ces combinaisons semblent subir facilement le phénomène de la dénitrification ; 3° Les phénomènes signalés sous 1 et 2 ne peuvent se manifester que lorsque le sol reçoit des quantités énormes de produits excrémentiels, circonstance qui n'est jamais réalisée dans la pratique.

VARIA

Sur quelques propriétés de l'acide sulfureux liquide.

Par **M. A. Lange.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1899).

1. *Poids spécifique.* — J'ai indiqué il y a quelques temps (1) une méthode pour déterminer le poids spécifique des gaz liquéfiés, et j'ai fait une série d'essais sur l'ammoniaque liquide. Aujourd'hui je me propose de publier les résultats obtenus sur l'acide sulfureux. Le principe de la méthode est le suivant : Supposons qu'on ait dans un récipient, dont le volume soit exactement connu, un poids donné d'un gaz liquéfié, et que l'on élève peu à peu la température du récipient. Jusqu'au moment où le récipient sera totalement rempli de liquide, un manomètre en communication avec lui indiquera pour chaque température la tension de vapeur du gaz ; mais, à partir de cet instant, le liquide agira directement sur le manomètre et la pression montera beaucoup plus rapidement. Comme on peut déterminer à 0°,1 près à quelle température se fait cette brusque augmentation, on sait exactement quand le liquide remplit tout le récipient et l'on obtient, par une simple division, le poids spécifique cherché à la température observée. Si les gaz liquéfiés étaient incompressibles, l'augmentation de pression serait, en ce point, infinie ; mais, dans les conditions où l'on se trouve, la pression augmente plus rapidement que lorsqu'il y avait encore de la vapeur saturée, mais non d'une façon dangereuse, car l'on n'observe que le rapport de la compressibilité à la dilatation. Il est évident que la mesure du poids spécifique est d'autant plus précise que ce rapport est plus grand ; inversement, si ce rapport est trop petit, il devient impossible d'apprécier à quel moment la pression cesse de provenir d'une vapeur saturée pour provenir d'un liquide, et la méthode devient inapplicable. Dans les observations faites précédemment sur l'ammoniaque, ce rapport était de 17,5 atm. à 15° et atteignait encore 12,5 atm. à 65°. Au moment où le récipient était rempli de liquide il devait en tous cas se produire, dans l'intervalle d'un dixième de degré, une élévation de pression de 1,75 à 1,25 atm. Pour l'acide sulfureux liquide on trouve une détermination de Cailletet (2) d'après laquelle ce rapport doit être de 6 atmosphères à 14° ; comme il diminue sensiblement quand la température s'élève, il était à craindre qu'on ne pût effectuer de mesures sur l'acide sulfureux, d'après ma méthode. Cependant, les essais ont montré qu'on pouvait observer avec exactitude une augmention de pression de 0,4 atm. pour 0°,1 et que la compressibilité de l'acide sulfureux liquide était plus faible que ne l'indique Cailletet. J'ai donc pu appliquer ma méthode au cas de l'acide sulfureux.

L'acide sulfureux technique employé pour les premiers essais était coloré en jaune et contenait 0,7 % d'eau. Par distillation au-dessous de 0°, on a obtenu un liquide incolore, absolument anhydre, qui a servi à effectuer la seconde série d'essais. Pour chasser l'air on a opéré exactement de la façon déjà décrite dans le travail sur l'ammoniaque.

On s'est servi comme récipient d'une bombe qui, vide, pesait 3,2278 kg. et contenait à 15° 1,1711 kg. d'eau ; sa capacité était donc de 1,1721 litres. La balance employée permettait d'apprécier 0,1 gr. pour une charge de 5 kilogrammes. On calculait le volume de la bombe à diverses températures et sous diverses pressions par la formule :

$$V = \left[1 + k(t + d)\right] 1,1721$$

où k représente le coefficient de dilatation cubique du fer, pris égal à $0,000037\, t$, la température comptée à partir de 15° et d la pression observée.

Dans les premiers essais le robinet cessait, au bout de quelques temps, d'être hermétique, l'amiante employée pour assurer l'étanchéité étant attaquée par l'acide sulfureux. On a remédié à cet inconvénient en remplaçant l'amiante par des lames de caoutchouc vulcanisé.

Les essais se faisaient de la façon suivante : La bombe remplie d'acide sulfureux liquide était placée dans un grand récipient de fer rempli d'eau, elle y plongeait jusqu'au robinet. Le robinet était relié, au moyen d'un tube d'acier long de 18 millimètres et de 3 millimètres de diamètre, à un manomètre métallique assez sensible pour qu'on pût lire, pour la plus grande partie des mesures, le 1/10 d'atmosphère. Par un tube aboutissant dans le récipient extérieur ou insufflait de l'air, de façon à maintenir l'eau continuellement en agitation et obtenir ainsi une température régulière. On échauffait l'eau en faisant arriver de la vapeur directement au fond du vase extérieur. Après un essai préliminaire pour fixer la température à laquelle l'élévation de pression se produisait, on chauffait rapidement à 1° environ au-dessous de ce point, puis suffisamment lentement pour qu'une élévation de 0°,1 prît environ 2 minutes. Comme température finale on prenait celle qui précédait immédiatement le brusque saut du manomètre. Au commencement des essais, on remarqua que la rapide élévation de pression était précédée d'un accroissement comparativement lent. J'ai d'abord pensé que ce phénomène, qui diminuait naturellement l'exactitude des lectures, provenait d'un peu d'air contenu dans l'acide sulfureux. Mais, ayant rempli à — 40° une bombe dont on avait chassé l'air avec le plus grand soin, après l'avoir chauffée à + 10° en faisant passer l'excès de liquide dans un autre récipient, on remarqua, après y avoir ajusté le manomètre, le même phénomène pour un chauffage subséquent. Le même fait se reproduisait aussi quand on changeait le manomètre au milieu d'une série. C'était donc à l'air contenu dans le tube du manomètre qu'il fallait imputer cette cause d'erreur. Après un premier essai, l'air était chassé en grande partie du tube par l'acide sulfureux, et les observations exactes devenaient possibles. On remédia à cet inconvénient en versant quelques gouttes d'acide sulfureux liquide dans le tube. Au reste ce phènomène ne s'est jamais présenté au dessus de 60°.

(1) *Z. f. d. Ges. Kalteindustrie*, 1898, 35-45. *Chem. Industrie*, 1898, 191.— (2) *Chem. Industrie*, 1898, 197.

Aussitôt le point d'augmentation rapide de la pression observé, on fermait le robinet de la bombe, on la retirait de l'eau, on enlevait le manomètre, et on la pesait après l'avoir séchée. De cette façon le contenu des tubes du robinet, des tubes de communication et du tube manométrique n'entrait pas en considération, l'acide sulfureux se volatilisant rapidement, et l'on était toujours sûr, même si la bombe avait été un peu trop chauffée et si le liquide était arrivé dans les pièces accessoires, de ne peser que le contenu du volume connu.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant ; les deux premières colonnes contiennent les températures et les élévations de pression observées ; la 3e le poids de SO^2 en kilogrammes contenu dans la bombe, la 4e le volume de celle-ci à la température et sous la pression observées, et la 5e le poids spécifique de l'acide sulfureux.

Température	Pression	SO^2 (kilogrammes)	Volume de la bombe	Poids spéc.
13°,3	3 à 5	1,6414	1,1721	1,4004
20°,7	3,8 à 4,2	1,6185	1,1725	1,3804
30°,3 (1)	3,8	1,5848	1,1729	1,3512
40°,8	5,7 à 6.0	1,5524	1,1704	1,3230
50°,4	7,8 à 8,4	1,5187	1,1740	1,2936
59°,7	10,4 à 11	1,4858	1,1749	1,2650
64°,0	11,5 à 12	1,4685	1,1747	1,2501
72°,1	14,6 à 14,8	1,4358	1,1752	1,2217
80°,3	18,2 à 18,6	1,4034	1,1757	1,1937
84°,6	20 à 21	1,3864	1,1760	1,1789
88°,3	22 à 23	1,3693	1.1762	1,1642
92°,0	24 à 25	1,3473	1,1764	1,1452
10°,3 (1)	5	1,6517	1,1721	1,4092
21°,0	2,8 à 3,1	1,6186	1,1725	1,3804
36°,0 (2)	10	1,5693	1,1734	1,3374
43°,8	7,0 à 7,2	1,5412	1,1736	1,3132
53°,3	8,8 à 9,2	1,5078	1,1741	1,2842
62°,3	11,8 à 12,4	1,4761	1,1747	1,2566
70°,3	14,1 à 14,3	1,4432	1,1751	1,2281
77°,7	16,9 à 17,1	1,4107	1,1756	1,2000
85°,2	20,2 à 20,4	1,3783	1,1760	1,1720
92°,3	24,5 à 24,8	1.3461	1,1764	1,1442

La méthode précédente n'est applicable que pour les températures auxquelles on peut peser la bombe pleine, et, d'autre part, pour compléter l'essai, il était désirable de déterminer les poids spécifiques aux basses températures. On effectua ces mesures de la même façon que pour l'ammoniaque (3). On maintenait la bombe à une température constante et on y distillait de l'acide sulfureux jusqu'à ce qu'elle fût complètement pleine, ou bien on chauffait doucement la bombe, remplie à très basse température, jusqu'à la température voulue, de telle sorte que le liquide passât dans un second récipient. Dans les deux cas, une fois l'opération faite, on réunissait la bombe d'essai à une autre bombe, afin de pouvoir exécuter les pesées. Les poids des deux bombes étant connus, on déduisait facilement le poids d'acide sulfureux. Les nombres ainsi obtenus sont contenus dans le tableau suivant :

Température	SO^2 employé (kilogrammes)	Contenance de la bombe	Densité
+ 1,5	1,6775	1,1716	1,4318
— 2,2	1,6879	1,1714	1,4409
— 10,5	1,7129	1,1710	1,4628
— 12	1,7160	1,1709	1,4655
— 23	1,7478	1,1705	1.4932
— 28,5	1,7619	1,1702	1,5056
— 36,5	1,7836	1,1699	1,5246
— 45	1,8069	1,1695	1,5450

J'ai calculé, à partir des mesures directes, le poids spécifique de 5° en 5°, de — 50° à + 100°. On a pris comme exacts les nombres obtenus pour + 21° et — 45°, et l'on a corrigé les autres au moyen de la courbe des coefficients de dilatation. L'erreur déduite de la somme des carrés est de ± 0,0024, pour la 1re série, de ± 0,0009 pour la 2e et de ± 0,0008 pour la 3e. A partir des poids spécifiques j'ai calculé la dilatation du liquide, le volume à 0° étant pris pour unité. Les coefficients de dilatation se rapportent aux volumes initiaux.

(1) On n'a pas attendu que la brusque variation de pression d'essai dût être interrompue, mais on doit admettre qu'on était très près de la température finale.

(2) Comme la pression s'était élevée de 4 atmosphères pour 9°,5 à 5 atmosphères pour 10°,3, on a interrompu l'essai.

(3) On voulait, à cette température, faire une mesure de compressibilité. Elle ne réussit pas à cause de la présence d'air dans le tube manométrique. Lorsque le thermomètre fut descendu de 37° à 36°, on maintint le bain à cette température, et l'on fit la mesure, la compression ayant dû être très faible.

Température	Poids spécifique	Volume $V_0 = 1$	Coefficient de dilatation moyen
— 50	1,5572	0,9215	
— 45	1,5452	0,9287	0,00156
— 40	1,5331	0,9360	0,00157
— 35	1,5211	0,9434	0‘00158
— 30	1,5090	0,9510	0,00160
— 25	1,4968	0,9587	0,00162
— 20	1,4846	0,9666	0 00164
— 15	1,4724	0,9746	0,00166
— 10	1,4601	0,9828	0,00169
— 5	1,4476	0,9913	0,00172
0	1,4350	1,0000	0,00175
+ 5	1,4223	1;0089	0,00178
10	1,4095	1,0181	0,00182
15	1,3664	1,0276	0,00186
20	1,3831	1,0375	0,00192
25	1.3695	1,0478	0,00198
30	1,3556	1,0586	0,00206
35	1,3411	1,0700	0,00215
40	1,3264	1,8019	0,00223
45	1,3111	1,0944	0,00231
50	1,2957	1,1075	0,00240
55	1,2797	1,1213	0,00250
60	1,2633	1,1389	0,00261
65	1,2464	1,1513	0,00272
70	1.2289	1,1677	0,00285
75	1,2108	1,1852	0,00300
80	1,1920	1,2039	0,00315
85	1,1726	1,2238	0,00330
90	1,1524	1,2452	0,00350
95	1,1315	1,2682	0,00370
100	1,1100	1,2929	0,00390

On trouve les données suivantes sur le poids spécifiques de l'acide sulfureux :

Faraday donne 1,42 ; Bussy 1,45 ; Pierre 1,4911 à — 20°,5 ; Dufour 1,49 à — 20°. Andreef [1] à calculé les poids spécifiques de — 10° à + 40° de 5° en 5° et trouve 1,4336 à 0°. On trouve encore dans le « Handwörterbuch der Chemie », de Ladenburg, sans indication de source, 1,4338 à 0° et 1,3757 à 21°,7, Pierre [2] et Drion [3] ont en outre mesuré la dilatation sans s'occuper de la densité, le premier de — 30° à — 8°, le second de 0° à + 100°. D'après les données de Pierre, et en admettant comme poids spécifique 1,49 à — 20° on trouve :

à — 8°	1,4588	à — 20°	1,49
— 10°	1,4690	à — 25°	1,5021
— 15°	1,4778	à — 30°	1,5128

On trouve encore dans la « Chemische Industrie » p. 490 que 1 kilogramme d'acide sulfureux liquide occupe 0,754, litre à 38°,55, nombre évidemment extrait des données d'Andreef.

Pour comparer mes observations aux mesures antérieures, j'ai réuni dans le tableau suivant les variations de volumes trouvées par différents observateurs. Comme les donnés de Pierre se rapportent au volume à — 8° pris comme unité, j'ai pris comme volume à 10° 0,9828, le volume à 0° étant pris comme unité ; j'ai donc multiplié les nombres de Pierre par $\frac{0,9828}{0,996957} = 0,9863$;

Température	Pierre	Drion	Andréef	Lange
— 30	0,9511			0,9510
— 20	0,9656			0,9666
— 10	0,9828		0,9808	0,9828
0	1,0000	1,00000	1,0000	1,0000
10		1,01806	1,0200	1,0181
20		1,03756	1,0625	1,0375
30		1,05865	1,0853	1,0586
40		1,08140		1,0819
50		1,10607		1,1075
60		1,13311		1,1359
70		1,16300		1.1677
80		1,19664		1,2039
90		1,23516		1,2452
100		1,27958		1,2929

Mes résultats concordent donc bien avec ceux de Pierre et de Drion jusqu'à + 70°. A partir de cette température je trouve une variation de volume plus considérable que Drion. Le coefficient de dilatation

(1) *Chem Industrie*, 1898,1 95. — (2) *Ann. der Chem. u. Pharm.* 110, 1. 16. — (3) *Ann. de Chimie et Phys.* (3) 21, 342. — (4) *Ann. de Chimie et Phys.* (3) 41, 36.

croit constamment, mais lentement ; on ne remarque pas, comme pour l'ammoniaque, un accroissement plus rapide à partir d'une certaine température. Ce n'est qu'à 95° que la dilatation de l'acide sulfureux liquide devient égale à celle d'un gaz ; ce point, d'après les observations de Drion, devrait être au-dessus de 110°, car, d'après ses nombres, on trouve le coefficient de dilatation moyen entre 90° et 100° égal à 0,003596.

2. *Compressibilité.* — Si l'on continue à chauffer une bombe remplie d'acide sulfureux au-dessus de ce point critique qu'on utilise dans les déterminations précédentes, ce n'est pas une élévation brusque de pression qui se produit, mais, comme pour l'ammoniaque, une élévation régulière et lente. Il faut donc admettre que l'acide sulfureux liquide est compressible : pour des pressions plus élevées la différence entre la dilatation et la compressibilité doit devenir sensible et l'on pourra employer l'appareil pour déterminer la compressibilité. Alors que, pour l'ammoniaque, la présence d'air dans le tube manométrique était presque sans influence, il faut, avec l'acide sulfureux, au moins pour les basses températures, verser quelques gouttes d'acide sulfureux liquide dans ce tube avant de le réunir à la bombe. Les essais ont été effectués de la façon déjà décrite. On chauffait la bombe notablement au-dessus du point de complet remplissage, puis l'on maintenait la température constante jusqu'à ce que l'aiguille du manomètre restât stationnaire. On lisait la pression et la température, et l'on chauffait de nouveau. La dernière lecture n'était faite que lorsque la pression était restée constante un certain temps. On n'a pas effectué d'observations pour des températures décroissantes ; on préférait, comme contrôle de l'étanchéité de l'appareil, refroidir complètement la bombe et la réchauffer à une température déterminée.

On n'a pas à tenir compte, pour calculer le coefficient de compressibilité, du coefficient de dilatation de la bombe pour des pressions élevées. Par centre, on doit remarquer que la tension initiale de la vapeur saturée a augmenté, par suite de l'élévation de température ; on doit donc la calculer et la soustraire de l'élévation de pression observée. On peut, alors seulement, en divisant les nombres obtenus par les coefficients de dilatation précédemment observés, obtenir les coefficients de compressibilité pour les températures d'observations.

Dans le tableau suivant on a placé, à côté des pressions observées et des élévations de pressions moyennes pour 1°, les pressions, calculées à partir de celles-ci, correspondant aux températures d'observations. Quand aux coefficients de compressibilité, ils ont été calculés de la façon que je viens d'indiquer.

Température	Pression observée	Elévation de pression pour 1°	Pression calculée	Coefficient de compressibilité
12,6	6		—	
13,6	20		20,3	
24,4	31		31,7	
15,3	44		44,6	
16,3	59	14,3	58,9	0,000132
13,5	10		—	
14,5	24		24,1	
15,5	37,5		36,2	
16,6	53		53,7	
17,6	67		67,8	
18,6	82	14,1	81,9	0,000135
10,6	26		—	
12,4	53		51,2	
14	72,5		73,6	
15	85		87,6	
15,4	93	14	93,2	0,000134
64,9	21		—	
65,7	30		29,6	
66,5	38		38,3	
67,2	45		45,8	
68,2	55		56,6	
68,8	63	10,8	63,1	0,000271
87,9	23		—	
88,4	26,8		27,1	
88,9	31		31,3	
89,4	34,9		35,4	
89,9	39		38,6	
90,4	43,1		43,7	
90,9	47,5		47,9	
91,4	52		52	
91,9	56		56,2	
92,1	58,2	8,3	57,9	0,000467

(1) Dans ma précédente communication (*Chem. Ind.*, 1898, 197) je n'ai pas tenu compte de l'élévation de la tension de vapeur saturée pendant la durée des essais. Les nombres donnés pour le coefficient de compressibilité de l'ammoniaque doivent être modifiés comme suit :

14°,6	0,000130
36°,8	0,000183
65°,7	0,000315

On remarqua, à la fin de la série de 10°,6 à 15°,4, une légère fuite, mais si faible, qu'au bout de 48 h. à 15°,4 la pression était encore de 79 atmosphères, quoique l'appareil fût resté tout ce temps en communication avec le manomètre. Le coefficient de compressibilité de l'acide sulfureux augmente quand la température croît ; il est du même ordre de grandeur que celui de l'ammoniaque, et, pour les pressions indiquées, beaucoup plus faible que celui que donne Cailletet ; celui-ci trouve 0,0003014 à — 14°; il est vrai que la pression était de 606 atmosphères.

3. *Sécurité des récipients de transport.* — D'après les prescriptions du § 50 du recueil des lois impériales, disposition B, chiffre XLVI de l'ordonnance commerciale du 15 novembre 1892, l'acide sulfureux liquide ne peut être expédié par chemin de fer que dans des récipients en fer forgé, en fer fondu ou acier fondu ; les récipients doivent rester étanches sous une pression de 30 atmosphères, à l'essai officiel qui doit être répété chaque année. Ils ne doivent pas contenir plus d'un kilogramme d'acide sulfureux pour 0,8 litre de capacité. On voit donc que de l'acide sulfureux de densité $\frac{1}{0,8} = 1,25$ remplirait complètement l'appareil. D'après les mesures que l'on vient de donner, ce n'est qu'à 63°8 que cette limite est atteinte. Mais, par l'échauffement, le volume serait porté de 0,8 litre à 0,8018, et la densité correspondante 1,2472 répond à une température de 64°,6. Comme, d'après l'essai, le récipient doit supporter 30 atmosphères et que la tension n'est à cette température que de 12 atmosphères, le récipient pourrait — pour un matériel irréprochable, cela va sans dire, — supporter une pression supplémentaire de 19 atmosphères.

Or, les essais ont montré qu'à peu près à cette température l'élévation de pression, pour un degré, dans un appareil complètement rempli, est de 10,8 atm. ; ces 19 atmosphères correspondent donc à $\frac{19}{10,8} = 1,7$: la pression de 30 atmosphères sera donc obtenue à 66°,3.

La limite à laquelle un récipient conforme aux prescriptions peut être chauffé sans aucun danger doit être prise, en suivant les données généralement admises, égale aux 2/3 de la pression aux essais, pour ce qui nous concerne, à 20 atmosphères. Une élévation de pression de 11 atmosphères à 64,6 correspond à une élévation de température de 0,8. On peut donc élever la température d'un récipient d'acide sulfureux liquide jusqu'à 65°,4 avant d'atteindre une pression de 20 atmosphères. Je tiens à ajouter que c'est presque la même température que celle que j'ai calculée pour l'ammoniaque liquide, et que les prescriptions de transport qui concernent le remplissage et l'essai de pression présentent la même sécurité pour les deux gaz liquéfiés. Les récipients conformes contenant ces deux gaz peuvent sans danger être chauffés jusqu'à environ 65°5. Il y aurait peut-être une légère infraction à faire à cette règle pour l'acide sulfureux, en ce qui concerne son action sur le fer, action dont nous allons parler ; il semble toutefois que la température où le fer est attaqué par l'acide technique ordinaire est supérieure à 70°.

4. *Action chimique de l'acide sulfureux sur le fer.* — Lorsque, dans la première série des déterminations de densités, où j'employais l'acide sulfureux brut, je voulus dépasser 92°, je chauffai à 95° puis à 96° sans obtenir la brusque augmentation de pression, et, cependant, la pression était montée lentement jusqu'à 27 atmosphères. L'essai fut interrompu de crainte que le tube manométrique ne fût bouché et que la pression dans la bombe fût plus haute que celle indiquée par le manomètre. Aucune obturation ne s'était cependante produite, comme on le remarqua après refroidissement ; aucune fuite, car le poids de la bombe n'avait pas changé. Je devais admettre que cette irrégularité provenait de quelque impureté du produit brut ; aussi le distillai-je pour le purifier. La bombe fut remplie du corps purifié, et, à 94°8, pour une pression de 26 atmosphères, on put observer un accroissement rapide de celle-ci. On observa :

à 95°,2	30 atmosphères	96,2	38,5 atmosphères
à 95°,7	34,5 atmosphères	96,7	39 atmosphères

La pression s'était bien accrue comme on l'attendait ; mais, au-dessus de 96°2, l'accroissement cessait presque complètement sans qu'il se fût produit ni obturation du tube manométrique ni fuite des appareils. Après refroidissement on chauffa de nouveau, et déjà à 95°2 on cessa d'observer une rapide augmentation de pression ; la quantité d'acide sulfureux n'ayant pas varié, il fallait qu'il se fût partiellement combiné au fer. Un essai montra que l'acide sulfureux ne contenait pas trace de ce métal ; le sel formé devait donc être solide et insoluble dans l'acide. Pour le vérifier on laissa se volatiliser le contenu de la bombe, puis on la plaça dans un bain d'eau chaude pour chasser tout l'acide sulfureux. Lorsqu'on eut dévissé le robinet de la bombe on y remarqua un enduit d'un sel blanc jaunâtre. En secouant la bombe on ne put la détacher. En rinçant la bombe à l'eau on obtint une solution jaune-rouge donnant avec l'ammoniaque un précipité verdâtre de protoxyde de fer ; la solution était presque totalement décolorée par l'acide chlorhydrique ; en la chauffant, elle dégageait de l'acide sulfureux et se troublait. A froid elle ne donnait pas de réaction avec le sulfate de cuivre, mais à chaud il se déposait un précipité noir et lourd de CuS. Avec le chlorure mercurique il se formait un précipité jaune blanchissant rapidement. Ces réactions prouvent que la solution contenait du sulfite et de l'hyposulfite de fer.

La réaction se passe ici comme pour l'acide sulfureux aqueux :

$$2\,Fe + 3\,SO^2 = FeSO^3 + FeS^2O^3.$$

Il s'agissait encore de rechercher si la réaction de l'acide sulfureux sur le fer ne peut se produire qu'en présence d'eau,

Je me suis servi pour cela de la pipette recommandée par Bunte et Eitner (1) pour l'ammoniaque, et qui est toujours commode pour ces recherches.

(1) *J. f. Gasbel.*, 1897, 174.

On place la bombe de façon que la pipette soit en l'air, on ouvre un peu le robinet de la bombe pour chasser l'air, on ferme ensuite le robinet supérieur de la pipette, on retourne la bombe de façon que la pipette soit dans la position verticale et l'on ouvre tout grand le robinet de la bombe. Une fois la pipette pleine et les robinets fermés on pèse la pipette, puis on dirige son contenu à travers deux tubes à chlorure de calcium préalablement pesés. Il est nécessaire, pour éliminer la chaux qu'ils contiennent, d'y faire tout d'abord passer un peu d'acide sulfureux sec. Lorsque le gaz s'est volatilisé, on chauffe la pipette en y faisant passer au courant d'air sec jusqu'à ce que l'on ne sente plus l'acide sulfureux et que le papier de tournesol ne rougisse plus.

L'opération est plus facile qu'avec l'ammoniaque, la pression étant plus faible, et aussi parce que les robinets ne grippent pas.

On trouva dans l'acide sulfureux technique, coloré en jaune, qui avait servi pour les premiers essais, 0,7 °/₀ d'eau en suivant la méthode indiquée ci-dessus. Après distillation, l'acide purifié en renfermait encore 0,05 °/₀. On obtint un acide encore plus pur en refroidissant l'acide à 0° avant de le distiller ; c'est avec cet acide qui ne contenait plus trace d'eau qu'on fit la 2e série de déterminations. Avec tous les échantillons on constata dans la pipette de très petites gouttes huileuses. On répéta l'essai à 95° avec cet acide parfaitement anhydre. A 94° il se produisit une très nette élévation de pression et l'on observa :

à 94°	26 atmosphères	à 96°,3	44,9 atmosphères
à 94,5	30 »	à 96,4	46 »
à 95	34,2 »	à 96,5	46,8 »
à 95,5	38,5 »	à 96,6	47,8 »
à 95,7	40 »	à 96,7	48,8 »
à 96	42,2 »	à 96,8	49,8 »
à 96,1	43,2 »	à 96,9	50,8
à 96,2	44 »	à 97	52

Il ne se produit donc plus ni arrêt ni ralentissement de l'augmentation de pression ; on constate bien plutôt un accroissement plus rapide à mesure que la température croît, mais ceci peut s'expliquer par le fait qu'il n'est pas facile, à ces hautes températures, de maintenir la température parfaitement régulière ; de telle sorte que, lorsqu'on lisait 97°, la température de la bombe pouvait être de 97°,2.

En répétant l'essai le jour suivant on obtint :

à 94°	26 atmosphères	à 95	33,5 atmosphères
à 94,5	29,7 atmosphères	à 95°,5	38,5 atmosphères

Il semble donc qu'il ne s'est produit aucune attaque du fer, et que celle-ci doit être uniquement attribuée à la teneur en eau. Après avoir éliminé l'acide sulfureux, on rinça de nouveau la bombe ; la solution contenait encore, quoique en très faible proportion, du sulfite et de l'hyposulfite de fer.

D'après les données de Pierre, l'acide sulfureux n'absorbe pas d'eau au-dessous de son point d'ébullition et presque point à 12°. Comme, dans les essais, on avait reconnu que l'acide technique contenait 0,7 °/₀ d'eau, il parut désirable de fixer les proportions qu'il en pouvait dissoudre. Je pensais tout d'abord ajouter de l'eau à une quantité connue d'acide sulfureux maintenu, dans la bombe d'essai, au-dessous de son point d'ébullition, et déterminer le poids d'eau ajouté. Mais je ne pus parvenir à ajouter l'eau de cette façon. Il fallait donc opérer comme pour l'ammoniaque. On chassa tout l'air contenu dans la bombe, on y versa de l'eau puis on la remplit d'acide sulfureux. On agita ainsi pendant assez longtemps 0,0438 kil. d'eau avec 1,6225 kil. SO^2. On devait obtenir un acide contenant 2,7 °/₀ d'eau, mais l'analyse faite sur un échantillon ne donna que 1,04 °/₀. Toute l'eau ne s'était donc pas dissoute dans l'acide. On chassa alors la portion supérieure, contenant évidemment l'eau ou l'acide sulfureux aqueux, et l'on chauffa la bombe afin de déterminer le poids spécifique du gaz restant. Quand on eut effectué une mesure à 37° on vida la bombe ; elle était très fortement attaquée. Il s'était formé le même mélange de sels et l'on observa que la croûte adhérait très fortement aux parois ; ce n'est que grâce à des lavages répétés à l'eau bouillante qu'on put l'éliminer. Le poids spécifique, mesuré suivant ma méthode, était de 1,3672 à 25°,7 et de 1,3399 à 37°, au lieu que, pour l'acide pur on trouve 1,3674 et 1,3349. Bien que ces mesures n'aient aucune prétention d'exactitude, vu l'attaque des parois et le fait qu'un peu de liquide aqueux pouvait être resté dans la bombe, on remarquera néanmoins que la réaction a été énergique, surtout à 37°. De même, c'est au-dessus de 72° que l'on doit admettre que s'est produite l'attaque dans la 1re série d'essais où l'on employait l'acide technique. Alors qu'entre 13,3 et 72,1 la différence moyenne entre les valeurs calculées et observées de la densité est de + 0,0014 et, (si l'on excepte la mesure à 30°,3 qui, scientifiquement, est à rejeter), de + 0,0007, la différence moyenne entre 72° et 79° s'élève à + 0,0041.

On peut donc conclure que l'acide sulfureux liquide, pur et exempt d'eau, n'attaque pas le fer, ou tout au moins ne l'attaque que d'une façon insignifiante au-dessous de 100°. L'acide technique attaque un peu le fer mais cette réaction n'a lieu qu'en présence d'eau. La température à laquelle cette action se manifeste est d'autant plus élevée que l'acide est plur pur ; par exemple, pour un acide contenant 0,7 °/₀ d'eau, elle est supérieure à 70°. Comme l'acide sulfureux ne dissout pas plus de 1 °/₀ de son poids d'eau, même pour un acide très impur on n'atteindra jamais, durant le transport, la température où la réaction commence. Le mélange de sulfite et d'hyposulfite de fer qui se forme est insoluble dans l'acide sulfureux, forme une croûte solide contre les parois du récipient et le protège vraisemblablement contre une attaque ultérieure. Il y a encore une importance pratique à connaître l'action chimique de l'acide sulfureux sur le fer. Comme on le sait, les machines à glace à l'acide sulfureux sont appelées à prendre, sous peu, une rapide extension. Or, si l'acide sulfureux employé contient de l'eau, en admettant que le corps de pompe et le piston, qu'on refroidit pour d'autres motifs, ne soient pas exposés,

les robinets d'acier des compresseurs seront soumis à l'action de l'acide chaud. Des fuites et une diminution du débit de la machine seront le résultat d'une faible teneur en eau du gaz. Un contrôle fréquent de l'agent réfrigérant qui circule dans la machine est donc très recommandable ici, comme pour les machines à ammoniaque.

Action chimique de l'acide sulfureux liquide sur le fer.

Par **M. A. Lange**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1899).

J'ai déjà traité ce sujet dans la « Zeitschrift für angewandte Chemie »(voir l'article précédent), et, à la fin de mon travail j'insistais sur le fait que l'attaque du fer par l'acide sulfureux devait être particulièrement nuisible dans le cas des machines à glace, et sur la nécessité qu'il devait y avoir à maintenir l'acide absolument anhydre. On n'avait pas jusqu'ici, à ma connaissance, attaché d'importance à la teneur en eau de l'acide sulfureux employé, soit parce que son influence nuisible n'était pas connue, soit parce qu'en présence des observations existantes on pouvait à peine admettre que l'acide sulfureux fût capable de dissoudre l'eau. Or, l'eau entre d'autant plus facilement dans la machine durant sa marché, qu'il peut exister des dépressions accidentelles dans le compresseur, exactement comme je l'ai montré pour les machines à ammoniaque (1), sans avoir pu, toutefois, donner une explication générale embrassant tous les cas. Mais, du moment que l'acide sulfureux circulant dans la machine peut contenir de l'eau, l'attaque du fer que j'ai observée doit s'y produire, favorisée qu'elle est par la température élevée du compresseur, si d'autres causes ne viennent pas empêcher cette action. Je crois en avoir trouvé une dans le refroidissement (assez généralement appliqué pour les machines à glace à acide sulfureux) et assez considérable des parois du cylindre et du piston. On doit admettre, et j'ai insisté sur ce point dans la « Zeitschrift fur die ges. Kälteindustrie », mai 1899, que le refroidissement a uniquement pour but de maintenir ces parties à une température inférieure à celle où l'attaque pourrait se produire avec un acide sulfureux quelque peu impur. Toujours est-il que les robinets des compresseurs, qui ne peuvent être protégés de cette façon, devaient présenter des traces d'attaque par action fortuite d'acide aqueux, et pourtant on ne les avait pas observées, autant que je pus le savoir. Or, je reçus, il y a peu de temps, une matière extraite du compresseur d'une machine à acide sulfureux, machine pour laquelle on n'avait certainement pas pris de soins particuliers. On me demandait, en même temps, si elle pourrait me servir à déterminer si la dite attaque s'était produite. Cette matière noire et friable perdait 3 °/₀ de son poids dans le dessiccateur et 14 °/₀ à 100°. Par extraction elle fournit 15 °/₀ d'une graisse facilement solidifiable. La solution, obtenue en traitant le résidu par l'eau froide et en filtrant, fut neutralisée par l'acide chlorhydrique et soumise à une longue ébullition ; j'obtins ainsi un précipité coloré en noir par du sulfure de cuivre. La solution contenait donc du cuivre, je retrouvai aussi facilement les réactions que j'ai déjà décrites indiquant la présence d'acides sulfureux et hyposulfureux et de protoxyde de fer. La substance contenait, en outre, une forte proportion de graphite, qui provient vraisemblablement, comme la graisse extraite du lubréfiant pour machine employé à assurer l'étanchéité des robinets et pistons, et peut-être en très faible proportion de l'attaque du fer. La présence d'hyposulfite de protoxyde de fer dans les produits de corrosion établit, d'une façon péremptoire, que celle-ci provient bien d'une action chimique de l'acide sulfureux sur le fer et qu'elle n'est pas le résultat d'une action mécanique.

Il était également évident, d'après mes essais, que l'attaque se produisait grâce à la teneur en eau de l'acide ; il était important, cependant, de déterminer ce facteur pour l'acide de la machine. L'ingénieur m'ayant appris qu'on soutirait fréquemment de l'eau de la machine. Je fus d'abord conduit à admettre que l'acide était saturé d'eau, saturation que mes essais ont montré être à 1 °/₀.

Mais un échantillon me donna 0,2 °/₀, un autre échantillon, pris quelques jours plus tard, 0,45 °/₀ d'eau ; or, la prise d'échantillon laissa, dans les deux cas, à désirer, et on doit admettre que ces valeurs sont plutôt trop fortes que trop faibles. Comme les échantillons étaient apportés, depuis la machine, en vase ouvert, une partie de l'acide sulfureux se vaporisait en refroidissant le reste au-dessous de son point d'ébullition sous la pression atmosphérique. Bien qu'on n'ait pas fait, comme pour l'ammoniaque, des expériences comparatives sur les variations qui peuvent se produire dans ces conditions, on est forcé de supposer que c'est de l'acide pur qui s'échappe et qu'on trouvera dans l'acide restant une teneur en impuretés plutôt trop forte que trop faible. Les échantillons obtenus furent fortement refroidis. Dans ces conditions, le premier se troublait avec dépôt de gouttelettes huileuses ; à la surface du second il se formait des cristaux, probablement un hydrate d'acide sulfureux. Les échantillons refroidis furent versés dans des pipettes à robinet où l'on avait préalablement fait le vide, de façon qu'on n'avait plus à craindre de variation de composition. Je tiens à signaler ici un phénomène qui se produisit au cours de ces recherches, ainsi que de mes recherches précédentes, soit avec l'acide sulfureux technique, soit avec l'acide additionné d'eau, et que je n'ai pas encore mentionné. Si on laisse l'acide sulfureux sortir excessivement lentement de la pipette, on ne remarque pas de changement dans l'acide resté liquide, mais si l'on ouvre assez le robinet pour qu'il se produise une volatilisation rapide, de sorte que les parois externes se recouvrent de givre, le liquide se trouble, puis il se forme des croûtes cristallines contre les parois du récipient ; ces croûtes restent toujours un peu au-dessus de la surface du liquide, et il s'en sépare des fragments gélatineux ou cristrallins qui tombent dans le li-

(1) *Wochenschrift für Brauerei*, 1897, 427.

quide et y surnagent. Une fois tout l'acide sulfureux distillé et la pipette réchauffée, il ne reste plus contre les parois que des gouttelettes huileuses. Ces cristallisations sont probablement dues à de la graisse dissoute et à la formation d'hydrates d'acide sulfureux.

Comment se fait-il, maintenant, que, dans ces conditions, on ait constaté une pureté relativement très grande de l'acide sulfureux au moment de la prise d'essai, bien que la machine contînt certainement de l'acide fortement aqueux, et cela, vu la quantité du produit de corrosion, pendant un temps assez long ? Voici la réponse qu'on peut faire à cette question, réponse qui expliquera aussi pourquoi l'action que j'ai supposée et constatée ne se produit pas, ou seulement accidentellement, si la marche de la machine est bien conduite. Par refroidissement du gaz chaud comprimé sortant du compresseur, il se condense dans la partie supérieure du réfrigérant — condenseur, — en même temps que de l'acide sulfureux chaud et liquide, l'eau éventuellement existante. Or, comme l'acide sulfureux liquide et chaud n'est pas capable de dissoudre autant d'eau que l'acide liquide à 15°, qu'en outre le poids spécifique de l'acide est à celui de l'eau comme 3 : 2 environ, l'eau reste à la partie supérieure. En outre, les nouvelles quantités d'acide amenées par le compresseur sont refroidies de la même façon et le condenseur, servant à la fois de réservoir, est toujours rempli jusqu'à une certaine hauteur ; donc l'eau reste toujours au-dessus de l'acide de réserve qui descend à mesure, et ce n'est qu'après avoir été ainsi purifié qu'il est de nouveau refroidi dans le condenseur sans pouvoir se saturer d'eau. Comme c'est de la partie inférieure que l'acide est repris pour être volatilisé, puis renvoyé au compresseur, on aspire toujours un acide relativement pur. Le condenseur de la machine à acide sulfureux forme ainsi une sorte de purificateur ; il faut seulement qu'on puisse, de temps à autre, se débarrasser de l'eau qui s'est amassée. Du reste, tout ceci ne peut se produire que si le remplissage est bien fait ; si la machine contient trop peu d'acide sulfureux, la séparation se fera bien dans le condenseur, mais l'eau sera réaspirée en même temps que l'acide et l'attaque du fer se fera facilement, surtout si la compression a lieu à une température supérieure à 70°.

M. Harpf a, dans le n° 21 de la « Zeitschrift für angewandte Chemie », repris ma communication sur ce même sujet, pour rectifier une petite erreur qui s'y était glissée. Il fait aussi allusion à l'équation que j'ai donnée pour expliquer le phénomène de la dissolution du fer dans l'acide sulfureux qui contient de l'eau :

$$2\,Fe + 3\,SO^2 = FeSO^3 + FeS^2O^3.$$

Il est évident que l'explication de Schützenberger, qu'il se forme tout d'abord de l'hydrosulfite ferreux qui se transforme ensuite en hyposulfite, est juste pour le cas de l'attaque par l'acide technique, puisqu'elle fait reconnaître la nécessité d'eau pour que la réaction se produise. Je n'ai jamais pu trouver d'acide hydrosulfureux; du reste, il se décompose par la chaleur, et mes essais ne m'ont montré d'action qu'à une température assez élevée. L'hydrosulfite de fer hypothétique est, en tous cas, décomposé avant qu'on vide et qu'on réchauffe la bombe, mais il faut que, pendant les essais à une température supérieure à 70°, il se soit formé et décomposé en hyposulfite en même temps. De même dans le produit de la réaction, retiré d'une machine à glace et dont j'ai déjà parlé, il n'existait pas d'acide hydrosulfureux, bien que la substance n'eût pas été réchauffée. Enfin, la supposition que la coloration jaune de l'acide sulfureux technique, primitivement employé, provient d'une teneur en acide hydrosulfureux, n'est pas tout à fait légitime. Il n'est certes pas inadmissible que l'acide sulfureux du commerce en contienne, mais alors les bombes et récipients seraient attaqués, même à basse température, et ce fait compliquerait singulièrement les conditions de transport de l'acide technique. Je crois donc que, tant qu'on n'aura pas prouvé l'existence d'acide hydrosulfureux dans l'acide sulfureux, il est préférable d'attribuer la coloration jaune accidentelle de ce dernier à sa teneur en huile lubréfiante.

La soie artificielle.

Par **M. Joseph Cash.**

(*Journ. of the Soc. of Arts*, décembre 1899).

C'est presque une banalité de dire que toutes les inventions sont des produits d'évolution. Je donnerai donc une courte description de quelques essais effectués dans le but d'imiter la soie, avant que l'article artificiel d'aujourd'hui devînt un fait accompli. Quelques-uns de ces essais réussirent partiellement, tandis que d'autres ont abouti à un succès commercial et augmenté considérablement la variété des tissus à bon marché.

Verre filé. — Le verre filé est probablement le plus ancien produit imitant la soie naturelle. Le fil est parfaitement flexible, possède un grand éclat et peut être obtenu de diverses couleurs, il est doux au toucher et lisse, peut être façonné en tissus variés et est particulièrement utile dans les articles de mode où la chaleur n'est pas une qualité nécessaire.

Coton glacé ou coton diamant. — Le *coton glacé* ou *coton diamant* est un article d'aspect brillant et qui, dans les fins calibres, ou *numéros* (comme on dit dans le commerce), présente une apparence soyeuse et un toucher doux. Il se fait un commerce énorme de cet article, pour robes, dans lesquelles il est employé concurremment avec la soie. Le procédé de fabrication est très simple : des substances cireuses et amylacées étant appliquées sur le fil, sous forme d'émulsion liquide, celui-ci est alors amené à une machine à lustrer, munie de brosses animées d'un mouvement de révolution rapide et qui complète l'opération.

Coton mercérisé. — Un procédé destiné à communiquer au coton une apparence soyeuse a été récemment porté à la connaissance des fabricants, avec des résultats très satisfaisants. Le procédé mentionné est mis en pratique par la plupart des teinturiers en coton, aucun brevet valide n'intervenant dans ce cas ; son nom est tiré de celui de John Mercer. qui l'inventa dès 1844.

On fait passer le fil de coton à travers des solutions concentrées de lessive caustique, en maintenant celui-ci à pleine tension pendant toute l'opération, même jusqu'à sa complète dessiccation. La théorie de Mercer, relativement à l'action de la soude caustique, est encore admise aujourd'hui : le fil mercerisé serait un hydrate de cellulose, la première action ayant pour résultat la formation d'un composé de cellulose et d'oxyde de sodium. Le lavage subséquent remplacerait l'oxyde de sodium par de l'eau qui serait fixée sur la cellulose, au même titre que l'oxyde métallique. Une telle théorie ne jette que peu de lumière sur la question et n'explique pas la différence entre l'hydrate formé et l'hydrate primitif. On peut teindre cet article en toutes couleurs sans altérer sensiblement l'éclat qui lui a été communiqué par le mercerisage.

Soie Vandura. — La soie Vandura est un fil de gélatine, partant, de constitution animale, c'est-à-dire plus proche parent de la soie naturelle qu'aucune des imitations déjà décrites ; son inventeur, Adam Millar, possesseur du brevet, vient de mourir tout récemment, malheureusement avant d'avoir atteint la perfection vers laquelle il tendait.

La fabrication consiste à faire passer, par pression, une solution aqueuse de gélatine à travers un tube de verre très fin. En sortant de là, le fil est déposé sur une toile sans fin qui le transporte à quelque distance pour lui permettre de sécher, et, de l'extrémité de celle-ci, il est enroulé sur des bobines, prêt à être mis en écheveaux et livré au manufacturier.

Mon avis est que cet article ne constituera pas un succès commercial, parce que la gélatine, à cause de sa solubilité dans l'eau, ne pouvant être teinte après que le fil est formé, doit être colorée à la nuance voulue avant d'être filée. Le caractère peu pratique de cette opération devient manifeste quand on songe qu'il existe au moins 50 couleurs, comprenant chacune 50 nuances et au moins 4 diamètres de fils ; la masse à traiter pour préparer seulement 1 livre de fil de chaque diamètre et de chaque couleur devrait être de 990 livres.

M. Millar décrit son procédé comme suit : — Je prends 4 livres de la meilleure gélatine que je puisse trouver, je la casse en grains tels qu'ils puissent passer dans un crible de 4 mailles au pouce (16 mailles au pouce carré). Je place la gélatine ainsi concassée dans un vase avec 2 livres d'eau froide en agitant bien, et je laisse reposer une heure, après avoir mis un couvercle sur le vase ; après ce temps, celui-ci est placé dans une marmite d'eau chaude et maintenu à 120° Fahr (45° C.) pendant une autre heure, en agitant une fois ou deux. A la fin de la deuxième heure, j'ai une solution de gélatine de consistance uniforme très épaisse, contenant 66 % de cette dernière et seulement 33 % d'eau.

Les groupes de filaments sont ensuite tordus ensemble et étendus en couche mince sur un dévidoir de métal ouvert de 1 pied de diamètre environ. Un certain nombre de ces dévidoirs de fils de simple gélatine sont placés ensuite dans une chambre où on a répandu une très petite quantité de formaldéhyde. et qui se trouve, par conséquent, remplie par les vapeurs de ce corps. Il faut environ 80 gouttes de formaldéhyde pour un espace de 10 pieds cubiques (300 litres environ). L'exposition de la gélatine à ces vapeurs, à la température ordinaire, en change complètement les propriétés ; elle est devenue insoluble, même dans l'eau bouillante, ainsi que dans tous les dissolvants que j'ai essayés, et possède un éclat splendide.

Les dévidoirs sont suspendus à l'air pour permettre à l'odeur de formaldéhyde de disparaître ; la soie artificielle est alors terminée, il n'y a plus qu'à la mettre sur bobines pour la commodité du maniement, avant qu'elle n'arrive aux mains du fabricant de tissus.

Il est à remarquer que le moyen de produire la soie artificielle, que je viens de décrire, est, non seulement un procédé chimique, mais aussi une opération mécanique. Le succédané du produit du ver à soie, pour remplacer avec succès celui-ci, doit être un fil formé de filaments très fins, de façon à être doux au toucher et flexible au maniement. La matière de la soie naturelle, quand elle se trouve sous forme de fils un peu épais, n'est ni douce ni flexible, mais, au contraire, très dure au toucher et raide au maniement. A la vérité, il est difficile, pour quelqu'un qui n'est pas au courant du fait, de comprendre que les velours les plus moelleux sont produits par cette matière rude et raide, si raide qu'il est difficile d'en former un nœud. C'est l extrême finesse des filaments exigée pour tout produit artificiel, qui fait de la partie mécanique du procédé un facteur si important

Les têtons de ma machine ont un calibre de 1 centième de pouce (0,25 mil.), mais les filaments qui en sortent peuvent n'avoir que 1 millième de pouce (0,025 mil.) de diamètre. L'écoulement du liquide au travers des têtons est réglé par la pression de l'air ; pour cela, un tube de caoutchouc, dont l'une des extrémités est en relation avec un réservoir d'air comprimé, a son autre extrémité attachée à un petit tube fixé au couvercle du cylindre, étanche à l'air, qui contient la solution de gélatine. La toile sans fin mobile, sur laquelle tombent les fils, et par laquelle ceux-ci sont enlevés rapidement, se meut à une vitesse uniforme de 60 yards (55 mètres environ) par seconde, mais si la vitesse devenait double, la finesse du filament serait également doublée ; le même résultat serait obtenu en réduisant la pression dans le réservoir d'air.

Soie-collodion. — Quelques personnes se sont efforcées de perfectionner la fabrication de la soie-collodion, et, parmi elles, on remarque le comte Hilaire de Chardonnet, le Dr Lehner, et Nobel. Les divers procédés ne diffèrent entre eux que par des détails ; aussi ne décrirai-je que celui d'entre eux qui a donné les meilleurs résultats, sous le nom de *soie Chardonnet*. Je vis, pour la première fois, cette soie artificielle à l'Exposition de Paris en 1889, où elle obtint un Grand Prix. Des échantillons de soie artificielle avaient bien été exposés en 1878, mais le succès se fit longtemps attendre. Une société anonyme pour la fabrication de la soie artificielle par le procédé Chardonnet a été fondée en Angleterre. L'usine, s'étendant sur une surface de 2 acres (80 ares), est située à Wolston, sur l'Avon, près de

Coventry, et sera capable, une fois munie de ses machines, de produire 7 000 livres (3 000 kilogrammes environ) par semaine.

La première étape de la fabrication est la nitration du coton ou de la pâte de bois, fournissant comme résultat la pyroxyline, découverte par Pelouze, en 1838. Le plus grand soin doit être apporté dans la conduite de cette opération, parce qu'elle est la plus importante de tout le traitement ; des malfaçons se produisent encore quelquefois à l'usine de Besançon, qui fonctionne cependant depuis longtemps. La nitration a pour résultat de remplacer quelques molécules d'hydrogène par du peroxyde d'azote (?) En employant différents mélanges acides, on obtient plusieurs variétés de pyroxyline : le coton le plus fortement nitré, coton-poudre ou trinitrocellulose, ne peut être employé pour la fabrication de la soie artificielle, parce qu'il est insoluble dans un mélange d'alcool et d'éther.

On obtient la pyroxyline ou dinitrocellulose convenable, pour la production du collodion qui est nécessaire, en introduisant 2 livres (900 grammes environ) de coton brut, dans environ 3 gallons (13,600 lit.), d'un mélange formé de 15 volumes d'acide sulfurique (SO^4H^2), et de 12 volumes d'acide nitrique (AzO^3H), et placé dans un vase en terre ; on laisse en repos pendant 4 à 5 heures pour que la nitration soit complète. La réaction chimique peut être exprimée par la formule suivante :

$$C^6H^{10}O^5 + 2\,AzO^3H + SO^4H^2 = C^6H^8(AzO^2)^2O^5 + 2\,H^2O + H^2SO^4.$$

L'acide sulfurique a pour but d'absorber, grâce à son affinité, l'eau formée dans la réaction, en partie aux dépens de l'acide nitrique, dont il y a toujours un excès. Le seul moyen connu de contrôler la qualité de la pyroxyline consiste dans l'emploi du microscope en lumière polarisée, comme suit :

Une petite quantité de pyroxyline, extraite de l'un des vases, est complètement lavée à l'eau et séchée, puis humectée avec de l'alcool et examinée ; les couleurs, observées à la lumière polarisée, doivent être en proportions exactement semblables à celles que la pratique indique comme correspondant aux meilleurs résultats.

La pyroxyline est alors enlevée des vases et soumise à la pression pour en extraire tout l'acide possible ; celui-ci n'est pas perdu, mais régénéré par mélange avec de l'acide neuf, et employé pour nitrer d'autre coton. De la presse, la pyroxyline est portée à l'atelier de lavage et mise aussitôt dans une machine à laver, appelée *Hollander*, et semblables à celles qui servent pour laver la pâte à papier. Le lavage continue pendant 12 à 15 heures, jusqu'à ce que l'acide soit entièrement éliminé, après quoi le produit est amené à un centrifuge qui en extrait l'humidité, laquelle ne doit pas dépasser 28 %, car, en présence d'un plus grand excès d'eau, le collodion manquerait de résistance et ne pourrait être aisément filé.

La pyroxyline est maintenant prête pour la dissolution dans un mélange d'alcool et d'éther : on la place, pour cela, dans un cylindre, avec un mélange de 40 parties d'alcool et de 60 parties d'éther. Ce cylindre étant hermétiquement clos, on le fait tourner lentement pendant 12 heures ; au bout de ce temps toute la pyroxyline se trouve dissoute, si elle a été bien préparée, et constitue alors le collodion.

L'opération suivante est la filtration, dont dépend la capacité de production des filières, en supposant le collodion bien fait. Elle a pour but d'éliminer toutes les particules en suspension qui peuvent se trouver dans le collodion, avant que celui-ci arrive aux filières : telles que graviers et fragments de graines de coton, matières en suspension amenées par l'eau de lavage, ou même la trinitrocellulose, insoluble dans le mélange éthéro-alcoolique, et qui ne doit pas se rencontrer dans du bon collodion à soie. Chaque filtre contient une feuille de coton cardé entre deux calicots. Une pression de 15 atmosphères est nécessaire pour faire passer le collodion au travers des filtres : pour cela, on l'envoie d'abord dans une presse hydraulique qui le pousse, à travers les filtres, dans le réservoir à collodion où il doit rester aussi longtemps que possible, pour permettre aux bulles d'air d'atteindre la partie supérieure du liquide, leur passage à travers le *ver à soie* en verre, ayant pour résultat de rompre la continuité du fil.

Il faut une pression de 40 à 45 atmosphères pour faire passer le collodion des réservoirs aux filières, qui sont construites avec des tuyaux rangés sur chaque côté. Dans ces tubes sont vissés un certain nombre de robinets portant chacun, fixé à leur extrémité, un tube de verre capillaire, appelé *ver à soie*, au travers duquel le collodion est forcé de passer, grâce à la pression mentionnée plus haut. Aussitôt qu'il arrive au contact de l'air, le collodion se solidifie, permettant à l'ouvrier de saisir le fil ou la soie, comme on peut l'appeler maintenant, et de la diriger sur la bobine. Douze à vingt-quatre de ces filaments sont enroulés ensemble sur la même bobine, suivant le diamètre requis pour le fil, comme c'est le cas pour la soie naturelle. La soie, ainsi formée, sécherait repidement par suite de l'évaporation du dissolvant, si on la laissait exposer à l'air ; pour éviter cet inconvénient et faciliter le filage et la torsion, on la maintient dans des draps mouillés, pendant qu'on imprime à la soie le nombre de tours et de torsions voulus par pouce. L'opération suivante est le dévidage de la soie en écheveaux, d'une longueur déterminée : la quantité habituelle est de 1 000 ou 2 000 yards, et le numéro du fil est indiqué par le poids de l'écheveau. La soie Chardonnet a un poids spécifique supérieur de 30 % à celui de la soie naturelle, chiffre qui permet de comparer les numéros des fils. Il reste à faire évaporer l'alcool et l'éther qui humectent encore la soie ; cette opération, d'après l'inventeur, est une des plus importantes, au point de vue de la facilité plus ou moins grande avec laquelle le fil se teindra ultérieurement.

A ce point de la fabrication, la soie est très inflammable et tout à fait impropre à la fabrication des tissus ; au moyen de l'opération appelée *dénitration*, on convertit de nouveau le produit en une cellulose, très différente maintenant, en apparence, du coton brut dont on est parti, mais pratiquement, de même composition chimique. Un des produits employés dans ce but est le sulfhydrate de calcium, et l'on peut exprimer la réaction par la formule suivante :

$$C^6H^8(AzO^2)^2O^5 + CaH^2S^2 = C^6H^{10}O^5 + Ca(AzO^2)^2 + S^2.$$

La soie, une fois achevée, n'exige pas plus de précautions que le coton dans sa manutention ; elle en exige moins, au contraire, parce qu'il ne s'y trouve pas de fibres échappées pouvant se détacher du fil.

Le blanchiment est obtenu, comme dans le cas des fibres végétales, avec le chlorure de chaux et de l'acide.

Jusqu'à présent, la soie artificielle a toujours été employée concurremment avec d'autres fibres dans la fabrication des tissus ; le frottement au tissage a une tendance à diviser les filaments quand on emploie ce produit pour faire des chaînes, mais cet obstacle sera sans doute surmonté.

On fabrique, avec la soie artificielle, des manchons à incandescence, les sels des métaux rares pouvant être mélangés avec le collodion plus économiquement qu'avec tout autre fil.

Pour les tresses et autres objets de passementerie, elle est beaucoup plus brillante ; elle doit être préférée pour recouvrir les fils électriques et, en général, pour ce qui concerne l'électricité. On en fabrique de grandes quantités à Besançon, environ 7 000 livres (3 000 kilogrammes environ) par semaine ; mais les demandes sont si considérables que l'on fait des agrandissements qui permettront, en janvier prochain, de produire 2 000 livres (900 kilogrammes environ) par jour. La production, à Sprietenbach, est de 600 livres (275 kilogrammes environ) par jour. D'autres usines vont s'établir en Belgique et en Allemagne.

La soie-collodion ne peut jamais remplacer la soie naturelle pour les articles chauds, sa composition étant végétale, tandis que la soie se rapproche de la corne, des cheveux et de la laine. Le produit artificiel doit être préféré comme plus durable que la soie, dans le cas où celle-ci est chargée à la teinture, de 100 $^0/_0$ dans les couleurs, et même de 300 $^0/_0$ dans les noirs. Si la pratique de charger les soies pour robes se continue, mon avis est que les dames réclameront le nouvel article, de préférence à la soie naturelle, à moins que celle-ci ne soit garantie pure.

Le Cinquantenaire Auguste Houzeau.

La *Société Industrielle de Rouen*, dans sa dernière Assemblée Générale, sur la proposition de son Comité de Chimie, a décidé à l'unanimité de fêter le cinquantième anniversaire de l'entrée dans la vie scientifique de M. Auguste Houzeau.

Pour donner à cette manifestation le caractère que comportait l'importance des travaux de leur éminent collègue, la Société a fait appel à tous : savants, industriels, commerçants, agriculteurs, élèves ou amis du distingué chimiste. Dans une fête très réussie qu'elle avait organisée le 24 février dernier, sous la forme d'un immense banquet, elle a rendu hommage à son illustre compatriote.

Afin de commémorer cette fête, la Société Industrielle a décidé d'offrir à M. Houzeau, qui depuis cinquante ans n'a cessé de préparer à l'Industrie de nombreux Chimistes, a travaillé sans relâche pour l'Agriculture et a attaché son nom à des découvertes de grande importance, une plaquette artistique, œuvre du sculpteur Guilloux.

Le *Moniteur scientifique* a répondu à cet appel et engage ses nombreux abonnés à souscrire de leur côté. Il importe que le cinquantenaire Houzeau prenne le caractère d'un hommage rendu à un savant désintéressé, qui ne se mit en rapport avec les industriels que pour les aider de ses conseils judicieux, et ne songea jamais à prendre des brevets sans valeur pour les leur vendre à prix d'or. Nommé Correspondant de l'Institut en 1887 dans la Section d'Economie rurale, en remplacement de M. de Vergnette-Lamothe, M. A. Houzeau avait reçu en 1877 le prix Jecker sur le rapport de Cahours, les commissaires étant à cette époque : Chevreul, Regnault, Fremy, Wurtz, Debray, Cahours, *en récompense de ses travaux relatifs à la production de l'ozone ainsi que sur le mode d'action de cette substance à l'égard des substances organiques.*

A la suite d'une série d'expériences exécutées avec le plus grand soin dans le but de rechercher les conditions les plus favorables à la production de l'ozone par l'effluve électrique, M. A. Houzeau avait imaginé en 1870 un tube électriseur fournissant le corps dans un état de concentration inconnu jusqu'alors, c'est-à-dire dans la proportion de 60 à 80 milligrammes par litre d'oxygène électrisé.

On voit que vingt ans plus tard on devait appliquer la méthode de Houzeau à la synthèse de certains parfums artificiels.

On trouvera dans la collection du *Moniteur scientifique* l'ensemble des travaux de M. A. Houzeau. Signalons en particulier :

Juillet 1885. — Sur le dosage de l'azote total dans les substances qui le contiennent à la fois sous les trois états : organique, ammoniacal et nitrique. — On n'avait à cette époque que la méthode de Dumas, exacte, mais longue et trop délicate pour l'industrie.

La nouvelle méthode introduite par Houzeau permettait à l'opérateur le moins exercé de faire dans la journée de vingt à trente déterminations d'azote.

Janvier 1883. — Dosage volumétrique des carbonates alcalino-terreux contenus dans les eaux.

Mars 1880. — Sur l'essai des pyrites. Sur la teneur en fer des eaux minérales de Rouen et de Forges-les-Eaux, etc., etc.

La *Société Industrielle de Rouen*, en prenant l'initiative de ce cinquantenaire, a été bien inspirée. A son tour, en offrant cette plaquette due à la souscription de tous, elle pourra s'approprier l'éloge que déjà, en 1877, Cahours faisait du savant qu'elle honore, et dire :

« C'est en ayant égard, à la fois, à l'originalité des travaux de M. A. Houzeau et à l'influence qu'ils ont exercée en provoquant des recherches du plus haut intérêt, que la *Société Industrielle de Rouen* a accordé cette haute récompense à ce savant laborieux. »

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 8 janvier. — M. le Ministre de l'Instruction publique transmet des renseignements adressés par le Consul de France à Francfort-sur-Mein, au sujet d'un tremblement de terre ressenti le 20 décembre 1899. Ce tremblement de terre n'a pas été très violent, parce que quelques personnes seulement l'ont remarqué et qu'il n'y a eu aucun dégât.

— Observations du diamètre et de l'aplatissement de Jupiter. Note de M. Bigourdan.

— Sur la valeur absolue des éléments magnétiques au 1er janvier 1900. Note de M. Th. Moureaux.

— Sur la théorie des erreurs. Note de M. Estienne.

— Sur la valeur de la pression interne dans les équations de Van der Wals et de Clausius. Note de M. Daniel Berthelot.

En transformant de la façon suivante :

$$\left(\pi + \frac{1}{3}\,\frac{13^3}{108u^2 + 96u - 35}\right)\left(u - \frac{1}{3}\right) = \frac{32}{9}\,\theta,$$

la formule de Van der Wals pour l'isotherme critique, on obtient une courbe qui suit assez bien celle de l'isotherme expérimental dans toute son étendue.

— Action du champ magnétique sur les rayons de Becquerel. Rayons déviés et rayons non déviés. Note de M. P. Curie.

— Sur la pénétration des rayons de Becquerel non déviables par le champ magnétique. Note de Mme Sklodowska-Curie.

— Sur la nature de la lumière blanche. Note de M. E. Carvallo.

— Appareil de photographie instantanée à rendement maximum. Note de M. Guido-Sigriste.

— Application de la loi des phases aux alliages et aux roches. Note de M. H. Le Chatelier.

Si l'on applique la loi des phases, donnée par Gibbs, à un mélange de corps solide pris à la température ordinaire et obtenu par une succession de transformations réversibles, telles que solidification par refroidissement, cristallisation d'une dissolution, etc., on arrive à la conclusion suivante : « L'état stable d'un mélange solide (sels fondus, alliage métallique, roche, etc.), correspond à un système mono variant, c'est-à-dire que le nombre des phases doit être égal au nombre des constituants indépendants qui entrent dans sa composition ». C'est ce que l'on constate dans un alliage de fer et de carbone. A ces deux constituants devront correspondre deux phases. Il en est de même du granit, corps à trois constituants.

— Sur les rhodicyanures. Note de M. Leidié.

Le procédé suivant, quoique un peu pénible, permet d'obtenir du premier coup du rhodicyanure de potassium. On dissout à saturation, dans une dissolution renfermant 25 à 30 % d'hydrate de potasse, du sesquioxyde de rhodium hydraté qui vient d'être récemment précipité. On étend peu à peu la liqueur avec de l'eau jusqu'à ce qu'elle commence à laisser déposer du sesquioxyde, on la verse dans de l'acide cyanhydrique étendu à 20 ou 25 % d'acide cyanhydrique employé en excès, de façon à dépasser la quantité nécessaire d'abord pour former Rh^2Cy^6CKCy, puis pour transformer l'excès de potasse en cyanure de potassium. On abandonne le mélange à lui-même dans un vase bouché, de façon à éviter l'accès de l'air ; la réaction s'effectue d'elle-même, puis l'excès d'acide cyanhydrique se polymérise et devient insoluble. On filtre et l'on fait cristalliser dans le vide, au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique. On sépare quelques cristaux de cyanure de potassium, qui se séparent les premiers ; les eaux-mères abandonnent ensuite le cyanure double. Les cristaux ainsi obtenus sont brun foncé ; à la suite de deux cristallisations, ils se déposent à peine colorés.

Le rhodicyanure donne, comme le ferrocyanure, de l'acide cyanhydrique sous l'influence de HCl concentré. Il est isomorphe avec les ferro, cobalto et manganocyanures de potassium, ainsi qu'avec le chromocyanure de Christensen.

— Nouvelles réactions microchimiques du cuivre. Note de M. Pozzi-Escot.

On obtient une combinaison paraissant répondre à la formule $CuI^4 4AzH^3$, en opérant de la façon suivante : La solution cuivrique est additionnée d'une quantité d'ammoniaque un peu supérieure à celle qui serait suffisante pour amener à chaud la dissolution du cuivre, on porte vers 40° et l'on additionne d'iodure de sodium ou d'ammonium : dans ces conditions, la liqueur devient immédiatement jaune vert et dépose de très belles tables rhomboïdales, d'un brun noir très foncé, entremêlées de cristaux prismatiques de même couleur et parfois de tables orthorhombiques orange. La préparation, vue au microscope, ressemble, à s'y méprendre, à de l'iodoplatinate de potassium ; mais la distinction est facile.

— Sur la présence, dans les végétaux, du vanadium, du molybdène et du chrome. Note de M. E. Demarçay.

Les cendres d'un certain nombre de végétaux (pin sylvestre, épicéas, vigne, chêne, charme, peuplier) ont donné, à l'examen spectroscopique, les spectres du vanadium, du molybdène et du chrome.

— Mécanisme des insuffisances de développement des rejetons issus de mères malades. Note de MM. Charrin, Guillemonat et Levaditi.

Les enfants issus de mères atteintes de tuberculose, de syphilis, de dothiénentérie, d'alcoolisme, etc., se développent mal, par suite des tares cellulaires maternelles. Ces tares sont nutritives ou fonctionnelles.

(Nous ne nous serions pas arrêtés à une aussi insignifiante communication, si nous n'avions vu là une des habitudes d'une certaine école, qui cherche à faire siennes les idées des autres. Remarquons que, d'après cette note, il semble que l'on n'ait pas encore remarqué l'influence des tares cellulaires des

ascendants sur les descendants. Nous ne discuterons pas les rapports : azote-urée à azote total et carbone à azote, donnés comme critérium d'une activité cellulaire plus ou moins normale, car ces rapports ne signifient rien ; ils sont sujets à trop de variations. Mais nous ferons remarquer que, dans sa thèse inaugurale sur la diathèse urique, M. Thabuis a déjà appelé l'attention sur l'influence exercée sur la descendance par l'état de dégénérescence des éléments cellulaires de l'organisme des ascendants. « L'activité physiologique cellulaire, voilà où git la question. Quand cette activité est diminuée, les phénomènes d'analyse et de synthèse sont plus ou moins retardés. La vie de la cellule, voilà l'inconnu, et, pour vivre, cette cellule est obligée de se reconstituer, de remonter, dans la construction des molécules qu'elle a dégradées, le chemin parcouru par cette dégradation. De même que, pour rebâtir une maison, on la démolit par le haut et on la reconstruit par le bas, de même agit la cellule ». Plus loin, on lit encore : « La cellule ne peut donc se développer, s'accroître et se multiplier qu'autant que le processus synthétique est arrivé à son terme final, c'est-à-dire la formation d'une nouvelle quantité de substance spécifique du plastide et qu'autant que la proportion de cette nouvelle substance formée est supérieure à celle qui a disparu, et c'est pour cela que la plus grande partie de l'énergie vitale est dépensée à engendrer le processus synthétique. Pour que tous ces phénomènes puissent s'accomplir normalement, il doit exister un certain état d'équilibre entre les différents actes vitaux, équilibre réglé par un rapport constant entre l'énergie destructive et l'énergie synthétique ; chaque fois que la *cellule se trouve dans de mauvaises conditions physiologiques*, ce rapport est troublé, et si c'est l'énergie synthétique qui se trouve entravée, une partie des composés intermédiaires formés ne pourront subir une élaboration complète..... Ces maladies (affections où il y a accumulation de l'acide urique) résultent d'une modification plus ou moins profonde de l'activité vitale des cellules, dont la constitution physiologique a été altérée par suite d'une perturbation continuelle et incessante de l'équilibre existant entre les différentes formes d'énergie qu'elle développe..... Les ascendants d'arthritiques ont mené une vie plus ou moins anormale, plus ou moins accidentée ou agitée, qui a eu pour effet de produire des troubles plus ou moins anormaux graves dans la vie des cellules..... Ajoutons à cela les maladies qui ont pu survenir, surtout les maladies infectieuses, qui indiquent déjà de profonds troubles organiques, et qui n'ont pu qu'accentuer les désordres produits dans l'économie par le genre de vie de l'individu. *Les organismes cellulaires fatigués*, surmenés, dépensant beaucoup de force vive, ont fini par perdre de leur *énergie vitale*, et, par suite, le cycle des actions *physico-chimiques* mises en œuvre pour opérer les processus de destruction et de synthèse sont entravées et l'assimilation se fait mal ; il en *résulte une dégénérescence plus ou moins profonde de cellules. L'enfant procréé par l'individu placé dans de si mauvaises conditions héritera des tares de ses ascendants*, et, s'il ne parvient lui-même à ramener son organisme à un meilleur état, en modifiant son genre d'existence, il ne fera qu'aggraver sa situation et il transmettra, à son tour, à ses descendants, les tares qu'il aura apportées en naissant, mais plus accentuées [1] ».

— Sur les andésites et les basaltites albitisées du cap Marsa. Note de MM. L. Duparc et F. Pearce.

— M. A. L. Herrera adresse une note « sur l'imitation de plusieurs phénomènes protoplasmiques avec l'acide oléique, la peptone ou les alcalis. »

Séance du 15 janvier. — M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, le deuxième volume de la « Faune des vertébrés de la Suisse », par M. Victor Fatio.

— Sur la distribution des réduites anormales d'une fonction. Note de M. Padé.

— Sur la réduction d'un problème algébrique. Note de M. Ptaszycki.

— Champs de vecteur et champs de force, action réciproque des masses scalaires et vectorielles. Energie localisée. Note de M. A. Broca.

Quand, dans un champ vecteur, il y a transformation d'énergie, soit en régime permanent, soit en régime variable, ou qu'il existe des corps de nature telle qu'ils ne laissent pas subsister le champ dans l'espace qu'ils occupent, les masses scalaires et vectorielles de M. Vaschy ont une action mécanique l'une sur l'autre et entre elles, de la même forme mathématique que les actions entre masses magnétiques et éléments de courant électriques. Quand un pareil champ est doué d'une vitesse de propagation finie pour une perturbation, sa production est due à l'énergie localisée.

— Sur la distribution du potentiel dans un milieu homogène. Note de M. A. A. Petrovski.

— Sur le covolume dans l'équation caractéristique des fluides. Note de M. Daniel Berthelot.

La conclusion de cette note est que l'équation de Van der Waals, si l'on regarde le covolume comme fonction de la température, représente bien l'ensemble de l'état liquide et permet de traiter numériquement les problèmes qui s'y rapportent.

— Sur le mécanisme de l'audition des sons. Note de M. Firmin Larroque.

Il résulte de l'étude faite sur les facultés de l'oreille au point de vue de la réceptivité du son musical, que les deux oreilles sont acoustiquement distinctes et que l'appréciation des intervalles des sons relève d'organes situés sur les confins cérébro-auditifs, servant probablement de connexions entre les organes de Corti et les corps mous qui semblent être les prolongements du système nerveux central, connexions coordonnées harmoniquement.

— Les modifications permanentes des fils électriques et la variation de leur résistance électrique. Note de M. Chevallier.

— Sur le phénomène de Hall et les courants thermomagnétiques. Note de M. G. Moreau.

— Sur la décharge des corps électrisés et la formation de l'ozone. Note de M. P. Villard.

Un certain nombre de faits semblent être dus à l'action des rayons cathodiques. Tels sont : les phénomènes de décharge par les flammes, les corps incandescents et le phosphore ; les radiations particulières produites par des étincelles électriques (rayons de décharge de M. E. Wiedmann) ; la décharge par la lumière ultra violette ; la production d'un courant entre le bout positif du filament d'une lampe

(1) Contribution à l'étude des salicylates de bismuth, de l'acide salicylique et de la diathèse urique.

à incandescence en activité et une électrode soudée dans la lampe ; la production de l'ozone par les flammes, par les corps incandescents, par l'arc électrique et les étincelles, par l'oxydation du phosphore à froid ; la production de l'ozone par le radium.

— Une méthode de mesure de la vitesse des rayons de Röntgen. Note de M. Bernard Brunhet.

Comme l'on ne peut mesurer la vitesse des rayons Röntgen par les méthodes ordinaires, puisque ces rayons ne se réfléchissent pas, l'auteur a cherché à utiliser pour cette mesure la découverte, due à M. Swyngedauw, de l'action des rayons X sur les potentiels explosifs.

La décharge d'une bobine d'induction illumine un tube de Crookes, dont les rayons viennent frapper deux excitateurs distincts, chacun en relation avec une machine électrostatique et avec une capacité. On peut tourner chacune des machines de telle sorte qu'une étincelle soit sur le point d'éclater à l'excitateur, au moment où il est frappé par les rayons de Röntgen. Les rayons, abaissant légèrement l'explosif statique, déterminent l'étincelle. Si, en même temps, ils déterminent une étincelle à chacun des deux excitateurs, ces deux étincelles sont simultanées, mais d'une simultanéité qui n'est absolue qu'autant que les deux micromètres sont à égale distance de l'anticathode ; si l'un des deux excitateurs est éloigné du tube, il pourra s'écouler, entre les deux étincelles synchronisées par les rayons X, le temps que mettent ces rayons pour franchir la distance des deux excitateurs. Cette distance ne pouvant dépasser pratiquement 1 mètre, ce temps sera prodigieusement court, mais on parvient à le mesurer en ayant recours au phénomène de Kerr.

— Sur la nature de la lumière blanche et des rayons X. Note de M. Carvallo.

Là lumière blanche serait due à une perturbation périodique, tandis que les rayons X résulteraient d'une perturbation non périodique.

— Les lois numériques des équilibres chimiques. Note de M. Boudouard.

— Sur l'électrolyse du chlorure de potassium. Note de M. Brochet.

Il résulte de cette note qu'il est absolument faux d'admettre que le chlorate ne peut être obtenu qu'en solution chaude et très alcaline, étant donné que, en présence du chromate de potassium, il est vrai, à la température de 20° en liqueur à peine alcaline ou neutre, on peut obtenir du chlorate avec un rendement de plus de 70 %.

— Sur un nouveau sulfure de molybdène cristallisé. Note de M. M. Guichard.

Encore un nouveau sulfure de molybdène cristallisé : un sesquisulfure sorti du soi-disant four Moissan.

— A propos de l'action du magnésium sur les solutions salines. Note de M. Mouraour.

Ce n'est pas seulement avec les solutions de ses sels, comme l'a démontré M. G. Lemoine, que le magnésium donne une réaction plus vive qu'avec l'eau, mais avec les solutions des sels les plus divers, même les sels ammoniacaux.

— Automatisme des cellules nerveuses. Note de M. Pompilian.

— Sur une catégorie de groupements cristallins échappant aux investigations optiques.

— Sur la dénudation du plateau central de Haye au Foret de Haye (Meurthe-et-Moselle). Note de M. Bleicher.

— Sur la présence du Priabonien (Eocène supérieur) en Tunisie. Note de M. le commandant Flick.

— M. A. L. Herrera adresse une nouvelle note « sur l'imitation des mouvements vermiculaires avec l'oléate d'ammoniaque. »

Séance du 22 janvier. — M. Grandidier annonce à l'Académie la mort du général russe Alexis de Tillo, correspondant de la Section de géographie et navigation, décédé le 11 janvier dernier, après une semaine de maladie. Le général de Tillo était surtout connu par ses travaux sur la géographie, l'hypsométrie, le magnétisme terrestre, la climatologie de la Russie, sur la superficie de l'Empire russe et sur les sources des principaux fleuves de l'Europe.

— Présentation des premières observations des observatoires de Potsdam et de Paris, relatives à la carte du Ciel. Note de M. Lœwy.

— M. Leuthen est élu correspondant pour la Section de géométrie, en remplacement de M. Sophus Lie, décédé.

— M. Peron est élu correspondant pour la Section de minéralogie, en remplacement de M. Matheron, décédé.

— MM. Sarrau, Léauté, Boussinesq, Maurice Lévy, Deprez sont élus membres de la Commission chargée de présenter une question de prix Fourneyron pour l'année 1901.

— MM. Jordan, Darboux, Poincaré, Picard, Hermite sont élus membres de la Commission chargée de juger le concours du *Grand prix des Sciences mathématiques pour* 1900.

— Commission du *Prix Bordin* : MM. Darboux, Poincaré, Picard, Appell, Jordan.

— *Prix Francœur* : MM. Poincaré, Darboux, Picard, Jordan, Appell.

— M. Ad. Schott adresse une lettre relative à une communication qu'il a transmise le 29 février 1898.

— La British Astronomical Association propose d'organiser une expédition en Espagne et en Algérie pour l'observation de l'éclipse totale de soleil, qui aura lieu le 28 mai 1900.

— Note sur les œuvres de Lavoisier, par M. de Vincenzi.

En publiant les œuvres de Lavoisier, Dumas ne paraît pas avoir eu connaissance d'une lettre de Lavoisier, adressée, le 6 janvier 1793, à Rober Kerr, traducteur anglais de son traité élémentaire de chimie. C'est cette lettre que l'auteur communique à l'Académie, par laquelle Lavoisier annonce qu'il a l'intention de publier une édition de ses éléments de chimie sur un plan plus vaste.

— Observations au sujet de la note précédente, par M. Berthelot.

D'après M. Berthelot, aucun des savants qui se sont occupés des œuvres de Lavoisier n'a trouvé, dans les papiers laissés par ce savant et contenus dans les Archives de l'Académie, de pièce présentant quelque intérêt (?) rédigée en vue d'une troisième édition plus développée que les précédentes (On

remarquera que M. Berthelot ne dit pas qu'il n'existe aucun papier écrit en vue d'une plus vaste édition des éléments de chimie de Lavoisier, mais il fait remarquer qu'il n'y a pas de pièce *de quelque intérêt* rédigée en vue de cette édition. Il semble qu'il y a là un correctif qui peut prêter à toutes sortes d'interprétations plus ou moins erronées.

— Sur les surfaces isothermiques. Note de M. Guichard.

— Sur la mesure de la capacité dans un milieu hétérogène. Note de M. Petrovski.

— Sur la liquéfaction des mélanges gazeux. Note de M. F. Caubet.

— Sur un phénomène particulier à l'emploi des courants triphasés en radiographie. Note de M. Delézinier.

Par l'emploi du courant triphasé et d'un dispositif dont les éléments sont une self et un interrupteur précédemment décrits, les ampoules fonctionnent toujours dans le sens voulu et l'on peut relier n'importe quel pôle de la bobine à n'importe quel pôle de l'ampoule.

— Transformation de l'image photographique d'un cliché en un état lamellaire, et phénomènes de colorations qui en dérivent. Note de M. Trillat.

On transforme le précipité argentique au sein de la pellicule qui lui sert de support en sel soluble par exposition à l'action de vapeurs d'acide nitrique; puis, on reprécipite l'argent sous forme insoluble à l'état de sulfure. Il se produit des lamelles qui produisent des phénomènes d'interférence et donnent des images polychromes.

— Sur les borates métalliques. Note de M. Ouvrard.

On peut obtenir des borates normaux tribasiques au moyen des fluorures doubles des métaux avec les alcalis. Le borate de cadmium a été obtenu de la façon suivante : On met dans un creuset de platine un mélange équimoléculaire de fluorhydrate de fluorure de potassium et d'anhydride borique, auquel on ajoute 1 molécule d'oxyde de cadmium. On chauffe doucement pendant quelque temps, puis on amène le mélange à fusion. Il se dégage du fluorure de bore. Quand le dégagement gazeux a cessé et que la masse est en fusion tranquille, on laisse refroidir tranquillement. Le culot est repris par l'eau, se désagrège en laissant des aiguilles de borate tricadmique. On peut remplacer l'oxyde de cadmium par le chlorure, en ayant soin de n'en pas mettre en excès. Le borate tribasique de cadmium est en forme de prismes de plusieurs millimètres de longueur, agissant vivement sur la lumière polarisée et dont les extinctions se font à 9° de l'axe d'allongement. Inattaquables à l'eau, même à chaud, ces prismes sont facilement solubles dans les acides étendus.

— Sur un nouveau procédé de dosage de l'aluminium. Note de M. Alfred Stock.

Ce procédé est basé sur l'équation suivante :

$$Al^2(SO^4)^3 + 5KI + KIO^3 + 3H^2O = 2Al(OH)^3 + 3H^2SO^4 + 6I.$$

On chauffe au bain-marie le mélange de sel d'aluminium avec l'iodure et l'iodate de potassium, on élimine l'iode par l'hyposulfite et l'alumine est pesée. La solution d'aluminium ne doit être ni alcaline, ni trop acide. On y ajoute un excès du réactif formé d'un mélange à parties égales d'une solution à 25 % d'iodure et d'une solution, saturée à froid, d'iodate qui renferme 6 à 7 % de ce composé. Après cinq minutes, on décolore l'iode au moyen d'une solution d'hyposulfite à 20 %. On dose l'alumine par pesée après lavage, etc. (Ce procédé ne nous semble pas préférable à celui de Chancel, basé sur l'emploi de l'hyposulfite seul ; il ne paraît pas applicable en présence du fer.)

— Sur la géologie de la Chine méridionale. Note de M. Leclère.

La série des formations sédimentaires comprend : 1° Le système archéen avec schistes, quartzites, phyllades, le tout souvent granitisé ; 2° le système dévonien peu développé ; 3° une formation calcaire, d'une immense étendue, contenant à sa base un horizon du dévonien supérieur, puis des grès et schistes avec houille, et ensuite des horizons nettement carbonifériens, permiens et même triasiques ; 4° un trias proprement dit, composé d'argiles et de grès bariolés, salifère et gypsifère ; 5° l'étage rhétien du Tonkin, surmonté par un calcaire dolomitique ; 6° des bassins lacustres, miocènes et quartenaires.

— Sur quelques fossiles de la Chine méridionale. Note de M. Zeiller.

— Sur la structure de la portion méridionale de la zone du Briançonnais. Note de M. Kilian.

— Sur un nouveau rongeur miocène. Note de M. Gaillard.

Ce rongeur vient d'être trouvé dans les gisements miocènes de la Grive-Saint-Alban. C'est un type qui ne peut, à cause de sa dentition particulière, être rattaché à aucun genre connu. L'auteur propose de le dénommer *Anomalomys Gaudriji*.

— Sur une fibrine cristallisée. Note de M. L. Maillard.

L'auteur, dans une précédente communication, avait dit avoir obtenu une fibrine cristallisée. Or, d'après les recherches de M. Dzerzgowski (*Zeit. für physiol. chemie*, Bd XXVIII, p. 65, 1899), cette fibrine ne serait autre chose que du palmitate de calcium. M. Maillard affirme que si son produit n'a pas les contours géométriques des grands cristaux, il présente du moins la structure et les propriétés physiques qui caractérisent l'état cristallin.

— De la mutiplication des levures sans fermentation en présence d'une quantité limitée d'air. Note de M. A. Rosenstiehl.

En faisant l'analyse bactériologique du cidre, M. Rosenstiehl a observé plusieurs cas de multiplication de la levure sans dégagement de CO^2 dans des conditions d'aération restreinte. Or, des deux modes d'activité de la levure, d'après Pasteur, c'est la faculté de reproduction qui s'éteint en dernier quand on affaiblit la vitalité d'une levure.

— Nouvelle méthode pour mesurer la sensibilité thermique. Note de MM. Toulouse et Vaschide.

— Action du courant continu sur la respiration du muscle pendant sa survie. Note de M. Th. Guilloz.

— Sur le halo solaire du 11 janvier 1900. Note de M. l'abbé Maze.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 10 janvier 1900

Albumine de sang décolorée, par M. Oswald. — L'auteur emploie le chlorate de soude et le ferrocyanure de potassium ; on ajoute ces corps dans les couleurs :

1 kilo de chlorate + 100 grammes de ferrocyanure décolorent 4 à 5 kilos d'albumine très noire. — La dose peut être diminuée pour les albumines de meilleure qualité. — Dans tous les cas la décoloration n'est pas intégrale.

Pour les jaunes au chromate de plomb l'action est très efficace, d'autant plus que le procédé fait obstacle à la sulfuration.

50 grammes de chlorate alcalin + 5 grammes de ferrocyanure suffisent pour éviter la sulfuration.

La couleur demande à être renforcée en chlorate et prussiate au bout de quelques jours.

Le comité demande l'impression du pli de M. Ferdinand Oswald.

Indigo. Sa fixation par le zinc en poudre et l'acétone bisulfitée. — M. Pelliza applique la couleur suivante :

20 Indigo artificiel 20 % (Badische)
8 à 12 Poudre de zinc
40 Acétone bisulfitée
32 à 28 Epaississant.

Vaporiser 1 à 2'. Oxyder par suspension à l'air ou à l'eau courante. Savonner.

L'échantillon joint au pli donne un ton moyen assez soutenu.

Le comité vote l'impression de ce pli au Bulletin.

Enlevage blanc et de couleur rouge de paranitraniline. — MM. Pelliza et Louis Zuber emploient la couleur suivante :

44 Combinaison bisulfitée de l'acétone (produit sec).
17 Poudre de zinc.
39 Eau d'adragante.
100

Imprimer sur rouge de paranitraniline. Vaporiser 3' en vapeur humide. Acider en acide chlorhydrique (25 grammes par litre), laver.

L'action ne commence qu'au vaporisage. On peut colorer cet enlevage, par exemple en jaune, en ajoutant à la couleur un extrait de bois jaune et de l'acétate d'alumine.

Le comité demande l'impression de ce pli au Bulletin.

Noir d'aniline à l'acide lactique. — M. Goldovsky remplace, dans les noirs au tartrate, l'acide tartrique par l'acide lactique. — Les noirs ainsi faits sont meilleur marché et n'affaiblissent pas la fibre.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Albert Scheurer.

Nouvelle méthode de méthylation, par M. Prud'homme. — Nous avons publié cette note dans le numéro de février 1900 du *Moniteur Scientifique.*

Examen des maniocs soumis par M. Ch. Mieg à l'examen de la Société industrielle. — Du rapport de M. Oscar Scheurer il résulte que ces épaississants ne semblent pas convenir pour épaissir les couleurs, mais que si le prix en était avantageux, ces produits pourraient être appliqués à l'apprêt des tissus.

Enlevages au tannin sur rouge de paranitraniline. — Le comité a étudié la question du brevet Rolffs, délivré par le Patentamt. Il adopte la rédaction d'un mémoire servant de base à une demande d'annulation qui sera adressée au Patentamt au nom des maisons d'impression d'Alsace.

Note sur une application intéressante du rouge brillant au chrome en pâte de Bayer

Par **M. Charles Schwartz.**

Pli cacheté n° 940 déposé le 14 décembre 1896, ouvert sur la demande de l'auteur le 22 février 1899.

Enlevage blanc au chlorate prussiate, sur fond de couleur, faisant réserve conversion sous un soubassement au rouge au chrome de Bayer mélangé à des couleurs qui résistent à l'oxydation ; le soubassement ressortant en couleur foncée sur le fond et conservant, sur le blanc, la nuance de la couleur d'addition, de telle sorte que le rouge de Bayer n'apparait autrement que comme couleur conversion sur le fond et contribue simplement à réaliser la partie foncée du soubassement.

Le rouge brillant au chrome de Bayer est un produit peu employé, cependant la facilité avec laquelle sa laque de chrome est rongée par les oxydants, permet son emploi dans la fabrication de quelques articles intéressants.

En imprimant, par exemple, un enlevage blanc au chlorate prussiate sur un fond bleu, vert, etc., et en incorporant un colorant résistant à l'oxydant dans la couleur rouge, à « soubasser », le rongeant détruira le rouge et la couleur additionnelle traversera le blanc. C'est cette application qui permet la fabrication de l'article, dit changeant, d'une façon plus solide qu'avec les couleurs directes.

Voici ma façon d'opérer :

On prépare le tissu en foulardant en couleur au chrome, par exemple vert, nankin d'alizarine, bleu dauphin etc., et développe par un vaporisage d'une heure (on peut aussi se servir du bleu cuvé clair). Puis on imprime un objet en rongeant-oxydant et surimprime avec un dessin à un, deux ou trois rou-

leaux, avec des couleurs composées de rouge brillant au chrome et d'un colorant résistant à l'action de l'oxydant. Sur fond clair il faut une addition de bleu d'alizarine pour foncer le soubassement. On vaporise une demi-heure et lave à fond ; le mieux est d'avoir recours à un lavage et savonnage combinés.

Les couleurs à soubasser contiennent par kilo :

300 gr. rouge en pâte,
80 gr. acétate chrome 20°,
Et 36 gr. chrysophénine pour le jaune,
36 gr. rhodamine pour le rose,
18 gr. bleu méthylène pour le bleu,

et un mélange de

12 gr. chrysophénine }
12 gr. bleu méthylène } pour le vert.

Sur fond clair on ajoutera par litre 1/8 du bleu suivant :

1 litre épaississant,
100 gr. bleu alizarine S fondu,
100 gr. acétate de chrome 20°.

Les couleurs se conservent très bien. Les autres couleurs au chrome de la série du rouge brillant n'ont pas été essayées.

Exemple de cette fabrication :

Fond bleu ou vert avec un dessin blanc et un soubassement soit puce converti en rose, soit bois converti en jaune, soit noir converti en bleu partout où il passe sur le blanc. Le rouge au chrome ne sert qu'à produire, sur le fond, la partie foncée du soubassement, par conversion.

Il est totalement détruit au contact du blanc qui ne laisse subsister que les couleurs dout on l'a additionné, telles que la rhodamine, la chrysophénine, ou des couleurs insensibles à l'oxydation.

Rapport sur la note précédente.

Par **M. H. Bourry**.

Il m'a été très facile de répéter les essais, les données de M. Schwartz étant très exactes.

Le tissu étant foulardé en bleu dauphin, par exemple, et vaporisé une heure, on imprime un objet avec l'enlevage chlorate et prussiate. On surimprime ensuite avec le rouge au chrome additionné d'un colorant résistant à l'action de l'oxydant. On passe au Mather-Platt et vaporise une heure, on lave et savonne. Le rouge, facilement rongé par l'oxydant, se détruit partout où il est en contact avec la réserve-enlevage et fonce le soubassement.

L'article est très aisé à réussir à condition de laver et de savonner au large pour éviter les rappliquages.

Malgré le manque de solidité de ce rouge à la lumière, son application pour cet article est très intéressante par suite de la variété des effets que l'on peut obtenir.

Détermination de la constitution de la Brésiline.

Par **MM. Kostanecki** et **Feuerstein**.

Rapport sur cette note par M. G. Freyss.

La Brésiline, un des produits d'extraction du bois de Fernambouc, cristallise facilement de l'alcool en gros cristaux rhombiques de couleur jaune clair. Sa formule empirique est $C^{16}H^{14}O^5$.

MM. Schalle et Dralle [1] ont obtenu, par oxydation de la Brésiline un produit de formule empirique $C^9H^6O^4$, qui donne un dérivé diacétylé et un éther diméthylique ; d'autre part, il ne se combine ni avec le bisulfite, l'hydroxylamine, la phénylthydrazine, ni avec l'orthotoluylènediamine. Les auteurs, se basant sur ces réactions qui semblent indiquer la présence de deux hydroxyles phénoliques et l'absence d'un ou plusieurs groupes cétoniques, attribuent à ce produit la formule suivante :

[Formule : noyau benzénique portant deux OH, relié à C—C (pont O), CH—O]

qui semble trouver une confirmation dans le fait que l'éther diméthylique de ce produit donne, par oxydation, de l'acide oxyméthylsalicylique de constitution :

[Formule : noyau benzénique portant OH, — COOH et OCH^3]

Néanmoins c'est précisément cette réaction qui infirme les déductions de MM. Schall et Dralle, car il faudrait admettre une déméthylation partielle pendant l'oxydation ; fait peu probable.

MM. Kostanecki et Feuerstein ont observé que le produit d'oxydation de MM. Schall et Dralle, ainsi que son éther diméthylique se dissolvent avec une fluorescence bleuâtre dans l'acide sulfurique concentré, une réaction caractéristique pour la plupart des dérivés du γ-pyrone. Plusieurs autres considérations les ont amenés à conclure à la présence d'un groupe pyronique ; la constitution du produit pouvant être celle d'un dérivé de α ou γ-pyrone, il restait à déterminer le cas d'isomérie.

Dans le premier cas la constitution serait celle d'un dérivé de la coumarine, et dans le second cas celle de la substance fondamentale des flavones.

(1) *Ber.* XXI, 3.009.

Formule I

O
CH
CH
CH

Coumarine
(α-pyrone)

Formule II

O
C — C^6H^5
CH
CO

Flavone (substance mère)
(γ-pyrone)

d'où dériverait le

O
HO —
CO
COH
CH

Produit d'oxydation } Dioxycoumarine monohydroxylée dans le noyau pyronique.

O
HO —
CH
COH
CO

Dioxy γ-pyrone monohydroxylée dans le noyau pyronique.

En faisant bouillir l'éther diméthylique avec de l'alcoolate de sodium, il se produit une scission très nette en un corps de nature phénolique soluble dans la soude et un acide volatil caractérisé comme acide formique. Le phénol formé est du méthylfisétol dont la constitution déjà connue est la suivante :

OCH^3 — — OH
— OC — $CH^2(OCH^3)$,

et qui est dû à la réaction exprimée par la formule et par le schéma :

$$C^{15}H^4O^2(OCH^3)^2 + 2\,H^2O = C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OH\\CO - CH^2OCH^3\end{cases} + HCOOH$$

H OH

O
ou CH^3O —
CH
H^2O
C — OCH
CO

dû à l'addition de deux molécules d'eau.

La constitution du produit diméthylé étant ainsi éclaircie, il en résulte que celle du produit d'oxydation de MM. Schall et Dalle est la suivante :

O
OH —
CH
C — OH
CO

Les études de MM. Kostanecki et Feuerstein résolvent presque entièrement le problème de la constitution de la Brésiline et en font prévoir la prochaine et complète détermination.

[Ici s'arrêtent les constatations des auteurs du pli cacheté ; en raison de l'intérêt que présente cette question, je crois utile de rappeler, en quelques mots, les conclusions des auteurs qui ont publié récemment le complément naturel de ce pli dans les *Berichte* (1).]

Pour établir une formule de constitution de la Brésiline, il suffit de raccorder les résultats observés sur les produits de désagrégation de sa molécule ; d'un côté, nous avons le produit d'oxydation de constitution connue, et, de l'autre côté, un second produit, de l'acide protocatéchique, obtenu par Herzig (2), en fondant la Brésiline avec un alcali.

MM. Kostanecki et Feuerstein attribuent à la Brésiline la formule schématique suivante :

(1) *Ber.* XXXII, 1024-30. — (2) *Monatshefte f. chemie,* XIX, 738.

O
HO — (ring) — CH
$\|$
C — OH
CH
|
$CH^2 — C^6H^3(OH^2)$ 3,4.

Celle-ci répond actuellement à toutes les réactions connues et explique avec une simplicité remarquable la formation de la brésiléïne, par suite de la perte de deux atomes d'hydrogène. Il se formerait, dans ce cas, un produit de nature quinoïque :

O
O = (ring) — CH
$\|$
C — OH
C
|
$CH^2 — C^6H^3(OH^2)$ 3,4,

qui confirmerait la coloration des laques de brésiléïne. Toutefois, même en détruisant l'hypothèse de formation d'une quinone, on arrive à expliquer la coloration des laques de brésiléïne en admettant une formation à liaison stilbénique, soit :

O
HO — (ring) — CH
$\|$
C — OH
C
$\|$
$C — C^6H^3(OH^2)$ 3,4.

Un corps pareil peut donner des laques colorées à cause de la multiplicité de ses groupes chromophores, le groupe stilbénique joint à un radical acide devenant, par ce fait, déjà auxochrome.

Procédé de teinture rouge turc.

Pli cacheté n° 213 déposé le 9 juin 1875, par M. HORACE KŒCHLIN, et ouvert à la séance du 27 septembre 1899.

Le procédé suivant me sert à faire du rouge turc :

Les pièces sont mordancées avec le bain suivant :

1 litre acétate d'alumine 10°,
2 » eau,
3/8 » acétate de chaux 18°,
1/15 » acétate de magnésie.

Quand les pièces sont sèches on les passe à froid en :

1 Silicate de soude 20°
10 eau,
1/4 ammoniaque,

lave bien, sèche et foularde avec :

1 litre alizarine artificielle,
3 » eau de gomme mince,
0 » 05 soude caustique 38°,
1/4 litre oléine X,
100 grammes phosphate de soude.

Suivant la concentration de l'alizarine, on prend la couleur plus ou moins étendue en ayant soin d'ajouter 20 grammes de phosphate de soude par litre d'eau de coupure.

Vaporiser pendant 2 à 2 heures et demie, savonner, acider, etc.

Les rouges obtenus par ce procédé peuvent rivaliser avec les rouges faits par teinture et sont d'un prix moins élevé.

Oléine X

10 litres huile d'olive, 2 litres acide sulfurique,

ajouter l'acide par petites portions, étendre de 300 litres eau, précipiter par du sel marin et mettre sur filtre. On obtient ainsi une pâte blanche qu'il est aisé de délayer dans les couleurs et qui doit être de l'oléine hydratée ou oxydée, car il se dégage beaucoup d'acide sulfureux au moment ou on étend l'eau.

Procédé rapide d'avivage du rouge turc. Teinture avec oxyde d'étain.

Pli cacheté n° 281 déposé le 11 février 1879, par M. HORACE KŒCHLIN, et ouvert a la séance du 27 septembre 1899.

Pour obtenir un rouge turc vif, il faut, après teinture, savonner pendant quelques heures. Avec le procédé suivant j'obtiens sans aucun savon un rouge aussi vif que les rouges savonnés.

Passer le tissu ou le fil en sulfotéate d'ammoniaque étendu de quatre fois son volume d'eau, sécher, vaporiser, puis passer en sulfate d'alumine neutralisé. Laver sans sécher et teindre.

Pour 100 mètres de tissu il faut :

2 kilos alizarine,
2 » acétate de chaux 18°,
1/2 litre acide sulfoléique,
4 » oxyde stannique ou acide métastannique.

C'est à l'addition de l'oxyde (je l'obtiens en ajoutant du carbonate de soude à du nitromuriate d'étain étendu d'eau) qu'est due la vivacité du rouge.

Un passage en sulfoléate d'ammoniaque et un vaporisage avivent la nuance du rouge.

Procédé de blanchiment par vaporisage.

Pli cacheté n° 374 déposé le 21 mai 1883, par M. HORACE KŒCHLIN, et ouvert à la séance du 27 septembre 1899.

Pour blanchir et dégraisser le coton, je l'imprègne d'un alcali et je le soumets à l'action de la vapeur ou de l'air chaud. Le temps du passage à la vapeur peut varier de quelques secondes à plusieurs heures, suivant la force du bain et la pression de la vapeur. Voici comment je procède :

Les pièces flambées et lavées passent en acide chlorhydrique à 2° Bé on les laisse entassées pendant une heure, puis on lave, passe en hypochlorite de soude 10° Bé, étendu de dix fois son volume d'eau, laisse les pièces entassées pendant une heure, lave et passe en soude caustique 38° étendue de huit fois environ son volume d'eau, vaporise une heure, lave, repasse en hypochlorite de soude, lave, passe en acide chlorhydrique faible, lave et sèche. Si le blanc n'est pas suffisant, on fait subir aux pièces une seconde fois toutes ces opérations. On peut remplacer la soude par un carbonate ou par un autre oxyde alcalin ou par un savon.

Procédé de blanchiment au sulfite de chaux.

Pli cacheté n° 489 déposé le 26 janvier 1887, par M. HORACE KŒCHLIN, et ouvert a la séance du 27 septembre 1899.

Pour blanchir les tissus de coton, je soumets à la vapeur les pièces imbibées de sulfite de chaux.

Je passe en :

1 litre eau,
100 grammes chaux,
500 » bisulfite de soude 40°

vaporise pendant une ou deux heures à une ou deux atmosphères de pression, lave, passe en acide, lave et sèche. Le tissu est aussi blanc que s'il avait été blanchi par l'ancien procédé à la chaux, sel de soude hypochlorite. On peut remplacer le sulfite par de l'hydrosulfite de chaux. On peut aussi, au lieu de vaporiser, faire bouillir pendant quelques heures en chaux et sulfite.

Blanchiment des fibres végétales au moyen de l'eau oxygénée.

Pli cacheté n° 566 déposé le 9 janvier 1889, par M. HORACE KŒCHLIN et ouvert a la séance du 27 septembre 1899.

Je fais passer les pièces dans une dissolution de soude caustique et de savon, additionnée d'eau oxygénée et de magnésie calcinée. On met les pièces en tas dans les wagons, on entre dans l'appareil Mather et Platt (Kier) et on pompe pendant 6 heures le liquide à 2/3 d'atmosphère de pression. Lave, passe en acide, lave et sèche. On peut aussi blanchir dans les cuves ordinaires surmontées d'un tourniquet.

Pour 5 pièces il faut environ :

1,000 litres eau,
10 kilos soude caustique sèche,
10 » savon,
1 kilo magnésie calcinée,
30 litres eau oxygénée.

Au bout de 3 à 4 heures de bouillon, on lave, acide, lave et sèche.

Le blanchiment peut aussi se faire en passant par le bioxyde de baryum, puis en acide sulfurique ou chlorhydrique, puis en donnant la lessive de soude, etc.

On peut aussi commencer par la lessive de soude et finir par l'eau oxygénée.

Le blanc obtenu est beaucoup plus beau que celui qu'on obtient avec les hypochlorites, et le tissu n'est pas altéré.

Sur un procédé d'enluminage du grenat d'α-naphtylamine.

Par **M. F. Oswald**.

Séance du 27 septembre 1899.

L'article grenat α-naphtylamine enluminé se fait en général en préparant les pièces blanchies en β-naphtolate de sodium, puis imprimant les réserves au sel d'étain, et développant ensuite en diazo-α-naphtylamine. Un des inconvénients de cette méthode réside dans le fait qu'on ne peut préparer les pièces en β-naphtolate longtemps à l'avance : elles jaunissent déjà au bout du deuxième jour, et cette coloration ne fait que s'accentuer avec le temps. Cette difficulté a été tournée d'une façon heureuse par une méthode employée avec succès en Angleterre depuis un certain nombre d'années : On imprime d'abord les couleurs réserves et on plaque en β-naphtolate de sodium après, puis on termine comme à l'ordinaire. Les couleurs réserves contiennent un acide organique et un corps gras, la paraffine : cette dernière est destinée à empêcher le β-naphtolate de sodium de pénétrer le tissu. Un lavage ultérieur en eau chaude débarrasse les parties réservées de toute trace de grenat qui a pu se former superficiellement. On évite encore de cette façon le chlorure stanneux avec ses inconvénients : ainsi le bain diazoteur n'est pas souillé, et les blancs ne jaunissent pas en magasin, comme cela arrive fréquemment, et, de plus, il y a un grand avantage d'ordre économique, vu la valeur toujours croissante des sels d'étain.

Les couleurs d'impression sont les suivantes :

BLANC

Eau	6 gallons (30 litres)
Colle	12 livres (6 kilos)
Paraffine	12 » (6 »)

Faire fondre, puis y empâter :

Amidon grillé	36 livres (18 kilos)

Cuire, puis y dissoudre :

Acide tartrique	48 livres (24 kilos)

Laisser refroidir jusqu'à environ 40° C. et y ajouter :

Térébenthine	3/4 gallon (3 litres)

JAUNE

Eau	6 gallons (30 litres)
Colle	8 livres (4 kilos)
Paraffine	8 » (4 »)
Nitrate de plomb	24 » (12 »)
Amidon grillé	36 » (18 »)
Sulfate de plomb en pâte	1/4 gallon (1 1/4 litre)
Acide citrique	16 livres (8 kilos)
Térébenthine	1/2 gallon (2 1/2 litres)

On opère de la même façon que pour le blanc.

VERT. — 8 parties jaune, 1 partie bleu de Prusse en pâte.

BLEU. — Je n'ai jamais imprimé du bleu, mais la couleur doit être faite en dissolvant du bleu de Prusse dans de l'acide oxalique, et en incorporant cette solution au blanc-réserve. Le bleu de Prusse est précipité sur le tissu par la soude du β-naphtolate, et fixé à la façon du bleu sur rouge andrinople par le procédé à la cuve décolorante.

NOIR. — Noir d'aniline. On étend les pièces une nuit pour qu'il puisse se développer.

En imprimant de la gomme simplement, on obtient un effet de demi-réserve.

Les couleurs s'impriment à chaud à environ 40° C. On se sert à cet effet d'un châssis à double fond dans lequel circule la vapeur.

Après impression, on plaque en β-naphtolate de sodium et on sèche.

En Angleterre on sèche aux tambours ; la hot-flue est tout à fait abandonnée dans certains établissements de ce pays, à cause de son faible rendement. Du reste, un séchage aux tambours bien conduit donne d'excellents résultats tout en étant plus économique et plus expéditif.

On marche à une très grande allure et c'est ce qui contribue pour une large part à la régularité du travail. C'est un fait dont on peut encore mieux se rendre compte dans le placage en couleurs, qui a pris une si grande extension, et ce n'est qu'à la vitesse qu'on peut attribuer l'égalité et la précision des nuances.

Puis on développe en diazo-α-naphtylamine à la manière ordinaire. Quand il y a du jaune, on chrome, en passant en bichromate. Puis on rince et on sèche.

Cette manière d'opérer trouve surtout son emploi lorsqu'on a à exécuter des commandes de peu de pièces avec dessins variés. On imprime à sa convenance à mesure que les dessins sont en machine et on ne plaque en β-naphtolate de sodium qu'une fois qu'on a réuni un certain nombre de pièces.

Ce procédé est le pendant de celui employé avec beaucoup de succès pour l'enluminage du noir d'aniline, et qui consiste à imprimer les couleurs réserves sur blanc, puis à plaquer après en noir d'aniline.

NÉCROLOGIE

Michel Perret

Membre correspondant de la *Société d'Encouragement*

Voici en quels termes M. Carnot apprécie les services que Michel Perret a rendus à l'Industrie :

« C'est à ses persévérantes recherches que l'on doit la découverte du procédé de grillage des pyrites de fer, qui a permis de substituer ces minerais abondants au soufre natif, rare au contraire sur notre territoire, pour la fabrication de l'acide sulfurique.

Cette fabrication et, par suite, l'abaissement du prix de revient de l'acide sulfurique ont entraîné la transformation de la grande industrie des produits chimiques et celle de toutes les industries dérivées.

La perfection du grillage obtenu a permis aussi l'utilisation des résidus, c'est-à-dire de l'oxyde de fer produit comme minerai de fer pour la métallurgie. Ce fut là un second service rendu à l'industrie française par l'intervention de M. Michel Perret, et c'est à cette occasion que la Société d'Encouragement lui décerna, pour 1885, la *grande médaille de Lavoisier*.

Plus récemment, il eut aussi l'idée d'employer pour la combustion du poussier de houille une disposition un peu analogue à celle qui lui avait si bien réussi pour la pyrite de fer. Il obtint de ce côté un nouveau succès, et son système de grillage permit d'utiliser les immenses quantités de poussier que, dans bien des endroits, on laissait perdre, faute de moyens convenables pour les brûler. De là une économie considérable dans la production de la force motrice, surtout au voisinage des mines de houille.

Enfin, il y a quelques années seulement, M. Michel Perret tirait encore parti de la même idée pour la création d'un nouveau système de chauffage domestique, qui s'est assez rapidement répandu.

L'industrie française a perdu en M. Michel Perret un de ses membres les plus distingués, et qui lui a rendu les plus signalés services. »

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-QUATRIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIV[e] — I[re] PARTIE

Livraison 700 **AVRIL** **Année 1900**

LES INDUSTRIES ÉLECTROCHIMIQUES ET ÉLECTROMÉTALLURGIQUES EN 1899.

Par **M. John B. C. Kershaw** (1).

L'année 1899 a été marquée par un développement régulier de toutes les industries électrochimiques et électrométallurgiques. Pour l'une de ces industries, le développement a même été énorme.

L'industrie de l'aluminium, les industries basées sur la décomposition électrolytique du sel marin, enfin le raffinage électrolytique du cuivre montrent des signes d'expansion très réelle. En ce qui concerne le carbure de calcium, l'expansion a été vraiment extraordinaire, et, à mon avis, elle est trop rapide pour être durable.

Au cours de l'année 1899, nous n'avons vu apparaître aucun nouveau procédé électrochimique ou électrométallurgique ; mais deux procédés, qui se trouvaient encore dans la période d'étude expérimentale à l'époque de notre dernière revue (2), ont été appliqués industriellement, et l'on construit actuellement des usines pour leur exploitation.

Une usine électrochimique a fermé en 1899 ; une autre a eu à lutter, pour la seconde fois, avec des difficultés qui ont amené la cessation temporaire de l'exploitation. Comme contraste à ces déboires, un grand nombre d'usines nouvelles ont été construites, et quelques-unes d'entre elles produisent déjà.

Le seul procès intéressant, au point de vue électrochimique, qui ait été plaidé en 1899, est celui de la *Castner-Kellner Company* contre la *Commercial Development Corporation*, relativement à la validité des brevets qui protègent la construction et l'emploi de l'électrolyseur Rhodin. Le jugement de 1898 a été retourné, en appel, au profit de la *Commercial Development Corporation*, mais il est à peu près certain que les perdants iront devant la Chambre des Lords.

Nous allons maintenant passer en revue, comme d'habitude, les différentes industries électrochimiques et électrométallurgiques.

Alcalis et chlore

Aucun procédé nouveau de fabrication des alcalis n'a été mis *en exploitation* au cours de l'année 1899. Je ne parlerai même pas des nouveaux procédés *brevetés*, car, si les inventeurs sont prolifiques, par contre le cadre de cette revue est restreint.

Le procédé Greenwood, dont j'avais parlé l'année dernière, n'a pas réalisé ce que l'on attendait de lui, et les essais de l'usine de Winsford ont été arrêtés (3).

Le procédé Rhodin a fait son apparition aux Etats-Unis, et l'*American Alkali Company*, au capital de 120 000 £, s'est fondée pour l'exploiter à Sault-Sainte-Marie. Le prix de l'énergie à Sault-Sainte-Marie serait, dit-on, de 53 fr. 50 seulement par cheval-électrique et par an. La *Commercial Development Corporation* a reçu 108 000 £ pour prix de ses apports à l'*American*

(1) *The Electrical Review*, 1900, p. 29.
(2) *Moniteur Scientifique*, mai 1899, p. 357.
(3) Postérieurement à la rédaction de cet article, M. James Greenwood informe l'auteur que l'arrêt de la fabrication à Winsford est uniquement dû à l'impossibilité où se trouvait la *Salt Union Company* de régler le prix d'achat de l'usine dans les termes du contrat. Les essais de fabrication auraient donné de bons résultats.

Alkali Company. Ces apports consistent dans le droit exclusif d'exploiter le procédé et l'électrolyseur Rhodin en Amérique. Pour un brevet qui n'a reçu encore aucune application industrielle, et qui, en outre, peut donner lieu à des contestations de droit, ce prix peut sembler très avantageux, au point de vue du vendeur. Reste à savoir si les acheteurs font une aussi bonne affaire. On ne le saura que dans deux ans.

Le procédé Hargreaves-Bird est entré, en 1899, dans la troisième et dernière phase de son développement. Une compagnie s'est formée, au capital de 500 000 £, pour l'acquisition des brevets anglais et la construction d'une usine à Middlewich (Cheshire). La nouvelle Société (*The Electrolytic Alkali Company*) paye 100 000 £ à la Société mère pour la licence des brevets dans le Royaume-Uni. L'usine que l'on projette de construire à Middlewich exigera 3 500 chevaux (vapeur ou gaz) et coûtera environ 140 000 £.

Le même procédé va être exploité industriellement en France. La Cie de Saint-Gobain, après des essais répétés pendant de longs mois, a acquis la propriété des brevets français.

Le procédé Castner–Kellner se développe rapidement. A l'heure actuelle, il est exploité dans trois usines : à Weston Point (Angleterre), au Niagara (Etats-Unis), et à Osternienburg (Allemagne) Deux autres usines sont en construction à Jemeppe (Belgique) et près de Moscou (Russie). L'usine de Weston Point a été achevée au cours de l'année 1899 ; la force utilisable à la production des alcalis et du chlore est de 4 000 chevaux. Les travaux d'installation ont coûté 292 000 £, et le capital de la Société a été porté à 450 000 £.

Le fonctionnement de l'usine de Weston Point pour l'exercice 1898-99 a été très satisfaisant, et a permis la distribution d'un dividente de 8 °/₀. L'usine du Niagara, appartenant à la *Mathieson Alkali Company*, fonctionne également bien, et va être agrandie incessamment.

Ainsi que je l'ai indiqué plus haut, le procédé Richardson et Holland, appliqué à l'usine de Saint-Helens, a eu à lutter avec de nombreuses difficultés, et la fabrication a dû être interrompue pendant une partie de l'année. Après avoir subi certaines transformations, l'usine a été remise en marche tout récemment.

Le procédé breveté par les *Chemische Werke Griesheim–Elektron*, plus connu sous le nom de procédé « Elektron », et le procédé breveté par les *Chemische Werke Bitterfeld* sont des procédés d'électrolyse avec diaphragues. Ils se développent, l'un et l'autre, beaucoup plus rapidement que le procédé Castner-Kellner, et sont actuellement exploités dans les usines suivantes : Griesheim, Bitterfeld (2 usines), Rheinfelden, Ludwigshafen, Westeregeln, Moutiers, La Motte, Zombkowice, Slaviansk, et Flix (Espagne).

Le progrès de ces entreprises a été indépendant de la fusion des deux Sociétés mères, dont je parlais dans ma précédente Revue. Au cours de l'année 1899, de nouveaux changements sont survenus dans l'organisation financière, et l'*Allgemeine Elektricitäts Gesellschaft* de Berlin a pris une nouvelle participation de 180 000 £ dans les deux Sociétés mères.

Le procédé Hulin fonctionne, dit-on, d'une manière satisfaisante à Clavaux (France) ; mais il ne s'est pas développé à l'étranger.

Le procédé Kellner fonctionne encore sur une petite échelle à Hallein (Autriche). Des arrangements ont été conclus cependant, au cours de l'année, pour mettre en souscription le capital nécessaire à la construction de l'usine projetée dès le début.

Le procédé Le Sueur, qui fonctionnait depuis 1893 à Rumford Falls (Etats-Unis) a succombé, en 1899, par suite de la baisse survenue dans le prix de vente des gros produits chimiques sur le marché de New-York. L'usine est complètement arrêtée.

En dehors des procédés que je viens de citer, il en existe d'autres, sur lesquels nous n'avons aucun détail, et qui fonctionnent plus ou moins régulièrement dans les usines suivantes : Saint Michel de Maurienne, Chèvres, Monthey, Thusis, Cumberland Mills (Michigan), et enfin deux usines non dénommées, dont l'une en Italie et l'autre dans l'Amérique du Nord.

En résumé, les usines de soude et de chlore électrolytiques ayant fonctionné plus ou moins régulièrement, en 1899, tant en Europe qu'en Amérique, sont au nombre de 29. Si l'on songe que pas une seule usine de ce genre n'existait il y a dix ans, il faut reconnaître que le progrès dans cette voie est considérable.

Aluminium

Le nombre d'usines produisant de l'aluminium n'est que de 6 ; mais leur production va sans cesse en croissant, avec tendance à la concentration de la production dans les usines les plus importantes.

La fabrique d'aluminium que l'on avait projetée à Sarpsborg (Norwège) n'est pas encore construite, les capitalistes engagés dans l'affaire ayant pensé que le carbure de calcium leur procurerait de plus gros bénéfices.

Les compagnies européennes qui fabriquent l'aluminium se refusent à laisser publier les chiffres de leur production. Je ne donnerai donc que la production *totale*, qui a été la suivante pour la période 1896–1898 :

	Production totale
Année 1896.	1 789 tonnes
» 1897.	3 894 »
» 1898.	3 958 »

Le prix de l'aluminium est resté stationnaire en 1899, et, en raison même des méthodes de production, il est peu probable que ce prix subisse un recul, au moins quant à présent. Le prix auquel on vend actuellement l'aluminium pour canalisations électriques (3 fr. 20 le kilogramme) ne doit laisser qu'un bien faible bénéfice.

Les principales Sociétés produisant l'aluminium sont : la *Pittsburg Reduction Company* (au Niagara), la *British Aluminium Company* (à Foyers, Ecosse), la *Aluminium Industrie Actiengesellschaft* (à Neuhausen. Suisse) et la *Société Electrométallurgique de Froges* (à La Praz, Savoie). Toutes ces Sociétés ont augmenté leur capital en 1899. Mais, comme trois d'entre elles ont également entrepris la fabrication du carbure de calcium, il est impossible de prévoir les conséquences que pourront avoir ces modifications financières sur l'industrie de l'aluminium.

Aucun procédé nouveau de fabrication de l'aluminium n'a été appliqué industriellement en 1899 Le procédé Peniakoff, auquel j'avais fait allusion dans ma précédente revue, ne semble pas avoir donné les résultats qu'on en attendait ; mon enquête sur le développement de cette affaire est restée infructueuse. Les deux seuls procédés actuellement en usage pour la fabrication de l'aluminium sont celui de Hall et celui de Héroult.

En ce qui concerne les applications de l'aluminium, il y a lieu de noter, en 1899, les premiers emplois de ce métal dans la canalisation électrique En raison même du prix élevé auquel s'est maintenu le cuivre pendant toute l'année, les électriciens se sont décidés à essayer le nouveau métal, et il existe déjà aux Etats-Unis huit lignes de transmission de force en fil d'aluminium. La transmission représente un total de 9 à 12 000 chevaux à des voltages variant de 10 000 à 29 000 volts. En Angleterre, on étudie également plusieurs projets de lignes téléphoniques et de canalisations d'éclairage en fil d'aluminium.

L'aluminium a trouvé encore un nouveau débouché dans l'imprimerie, où on commence à le substituer aux pierres lithographiques. En Allemagne et aux Etats-Unis, l'*aluminographie* représente déjà une branche spéciale de l'industrie de l'impression.

Dans les autres branches de l'industrie, les progrès de l'aluminium sont assez peu marqués. Les travaux de M. Ditte, présentés à l'Académie des Sciences, ont quelque peu ébranlé la confiance que l'on avait dans la résistance de l'aluminium à l'air et aux autres influences atmosphériques. Bien que, par contre, M Moissan se soit fait le champion du nouveau métal, il reste évident que des recherches plus approfondies seront encore nécessaires pour élucider d'une manière complète cet intéressant problème.

L'emploi de l'aluminium en poudre pour la fabrication des ferrochromes est définitivement entré dans la phase d'exploitation industrielle en 1899. Une usine pour la fabrication de ces alliages fonctionne actuellement à Essen.

Enfin, au point de vue de ses emplois dans la construction navale, l'aluminium a fait peu de progrès en 1899. Néanmoins, on a utilisé d'assez grandes quantités d'alliages d'aluminium dans la construction de certaines parties de la *Columbia* et du *Shamrock*, principalement dans les coques.

Six usines produisaient de l'aluminium en 1899 : Niagara (2 usines), Foyers, Neuhausen, La Praz et Rheinfelden. La force totale de ces 6 usines est de 26 000 chevaux ; mais il est peu probable qu'on en utilise plus de la moitié à la seule production de l'aluminium.

Carbure de calcium

Au point de vue de l'industrie électrochimique, qui seule nous intéresse ici, on peut dire que l'année 1899 a été caractérisée par la continuation de la « fièvre du carbure de calcium » qui avait pris naissance en 1896. Il est malheureusement trop certain que cette période de fièvre sera inévitablement suivie d'une période de réaction, et je ne serais pas surpris si nous assistions, en 1900, à une débâcle de cette industrie, à qui l'on a fait promettre plus qu'elle ne peut tenir. Toute chute d'eau de quelque importance est actuellement vouée à la production du carbure de calcium, et la concurrence entre les grandes usines productrices amènera tôt ou tard une baisse des prix et une réduction proportionnelle des dividendes.

Quoi qu'il en soit, à l'heure actuelle la fabrication du carbure de calcium est considérée par les capitalistes et les promoteurs de sociétés par actions comme la plus rémunératrice des industries électrochimiques. La fièvre dure toujours ; de nouvelles compagnies se forment et de nouvelles usines se construisent.

Dans ma dernière revue, j'avais enregistré 51 fabriques de carbure de calcium déjà en marche ou sur le point de fonctionner. Le nombre de ces usines s'élève maintenant à 93. Je ne puis songer à les énumérer, et me bornerai à donner le total des établissements par pays.

Fabriques de carbure de calcium actuellement en marche. — France, 21 ; Suisse, 11 ; Autriche-Hongrie, 8 ; Allemagne, 8 ; Italie, 7 ; Etats-Unis, 6 ; Royaume-Uni, 4 ; Norwège et Suède, 4 ; Espagne, 2 ; Russie, 2 ; Canada, 2 ; Belgique, 1. Total : 76.

Fabriques de carbure de calcium en cours de construction. — France, 5 ; Suisse, 3 ; Autriche-Hongrie, 3 ; Norwège et Suède, 3 ; Italie, 1 ; Russie, 1 ; Canada, 1. Total : 17.

Le développement extraordinaire de l'industrie du carbure de calcium en Europe est dû, en grande partie, à l'action des grandes compagnies allemandes de constructions électriques. Celles-ci ont fortement contribué à la création d'usines de carbure, pour bénéficier des commandes de matériel et de machines, et, dans la plupart des cas, elles ont même participé financièrement à la constitution de ces entreprises. Ces participations seront-elles toujours aussi rémunératrices qu'aujourd'hui ? C'est peu probable, et, si le prix du carbure de calcium vient à baisser, il est à craindre que les compagnies allemandes auxquelles je fais allusion ne se déchargent sur le public des titres qu'elles ont en portefeuille.

Il est impossible de donner des chiffres exacts en ce qui concerne la force disponible des 93 fabriques de carbure de calcium, un grand nombre de ces usines fabriquant en même temps d'autres produits. La force utilisée à la seule production du carbure de calcium est donc difficile à calculer. En outre, dans la plupart des cas, la force des chutes d'eau est considérablement réduite pendant la saison sèche, et, dans quelques usines, la fabrication est même totalement interrompue pendant les mois d'été. La production totale du carbure de calcium nous est donc inconnue. Cette production est-elle élevée ? C'est certain. Est elle aussi élevée que l'affirment certains statisticiens intéressés dans la question ? C'est peu probable. Je m'abstiendrai donc de donner aucun chiffre.

Le prix du carbure de calcium n'a subi aucune modification appréciable en 1899. Les difficultés et le prix du transport neutralisent, dans une certaine mesure, les effets de l'accroissement de production. Toutefois, il est actuellement prouvé que, dans des conditions favorables d'approvisionnement en chaux et coke, et avec la force hydraulique à bon marché, on peut produire le carbure de calcium à 200 francs la tonne. A l'usine de Meran, dans le Tyrol, le prix de revient (y compris l'intérêt du capital et les amortissements) n'est que de 180 francs la tonne. Il est donc certain que, lorsque la production excédera la demande, et que les règlements de transport auront été rendus plus abordables, nous assisterons à une baisse considérable du prix de vente. A la fin de 1899, on payait 450 francs la tonne de carbure mise sur wagon à Foyers (Ecosse) ; mais ce prix peut être considéré comme un maximum, et ne se rapporte qu'aux livraisons de faible importance.

En ce qui concerne les diverses utilisations du carbure de calcium, je ne vois aucune nouveauté à signaler au cours de l'année 1899.

En Angleterre, l'éclairage à l'acétylène des maisons de campagne se développe assez rapidement. Des usines centrales pour la production et la distribution de l'acétylène existent déjà à Hawes (Lancashire), à Filey (Yorkshire) et à Saint-Michaels (Kent).

En Allemagne, le nouveau gaz est surtout utilisé à l'éclairage des gares et des wagons de chemins de fer. Enfin, en Autriche-Hongrie, l'acétylène est déjà appliqué à l'éclairage d'un certain nombre de petites villes. On observe et l'on étudie avec intérêt le développement de ces usines centrales d'éclairage.

A éclairage égal, et avec les prix actuels du carbure de calcium, on sent que l'emploi de l'acétylène est beaucoup plus onéreux que celui du gaz ordinaire ou du pétrole. Mais il serait à souhaiter que les consommateurs s'en rendissent compte eux-mêmes, sans se laisser convaincre par les calculs très intéressés des fabricants de carbure de calcium.

Deux accidents de quelque importance, relatifs à l'emploi de l'acétylène, ont été signalés en 1899 : 1° au mois de mai, un incendie a éclaté à l Exposition de l'acétylène de Budapesth, dans un atelier où l'on purifiait le gaz brut au moyen de chlorure de chaux ; 2° au mois d'août, l'usine municipale de Wabash (Etats-Unis a été complètement détruite par une explosion.

Toutes les questions relatives au danger que présente l'emploi de l'acétylène comme gaz d'éclairage sont encore loin d'être élucidées.

Chlorates de potasse et de soude

L'année 1899 a été marquée par l'achèvement d'une nouvelle fabrique électrolytique de chlorates : celle de Bay City, appartenant à l'*American Chemical Company*. Cette Société, formée sous les auspices de la *United Alkali Company*, qui contrôle en Angleterre le commerce des gros produits chimiques, se trouve protégée par les droits élevés qui existent, aux Etats-Unis, sur les chlorates. L'usine de Bay City a commencé sa fabrication à la fin de 1898. On emploie l'électrolyseur et le procédé Hurter ; la force utilisée est de 1 300 chevaux.

Le projet d'une usine à Little Wenlock (Shropshire), dont j'avais parlé l'année dernière, a été momentanément abandonné, et il m'a été impossible d'obtenir le moindre renseignement sur les

projets de la Société qui s'était constituée dans ce but. L'Angleterre, qui a été le principal centre de production des chlorates pendant un demi-siècle, est donc actuellement bien mal partagée en ce qui concerne la fabrication électrolytique de ces produits ; il est même à prévoir que cette industrie passera intégralement en d'autres mains. Le bill relatif aux forces hydrauliques écossaises, qui avait été présenté au Parlement dans le courant de la dernière session, aurait peut-être permis l'établissement d'une fabrique électrolytique de chlorate sur les bords du Loch Leven. Le bill ayant été rejeté, le projet d'usine se trouve lui-même momentanément abandonné.

Il existe actuellement, tant en Europe qu'en Amérique, neuf usines produisant ou ayant produit récemment encore des chlorates électrolytiques. Ces usines sont situées dans les localités suivantes : Niagara (2 usines), Bay City, Saint-Michel-de-Maurienne, Bitterfeld, Rheinfelden, Golling, Mansboe et Valorbes. La force totale disponible dépasse 33 000 chevaux, ce qui suffirait à assurer la consommation du monde entier.

Il est cependant douteux que la production actuelle excède 6 000 tonnes, soit les deux tiers de la consommation annuelle. Les bas prix de vente auxquels sont tombés le chlorate de potasse et le chlorate de soude en 1898 ont déterminé la plupart des usines productrices à entreprendre la fabrication du carbure de calcium. Ce n'est que grâce à une entente, survenue dans l'automne de 1898, entre les différents producteurs, que les cours ont été maintenus pendant toute l'année 1899 à un taux à peu près rémunérateur.

On vient de décider la construction d'une fabrique électrolytique de chlorates à la chute de Ljungan, en Suède, dont la force disponible est de 12 000 chevaux. La constitution de cette Société étant tout à fait récente, il est peu probable que la fabrication commence avant 1901.

En ce qui concerne la pratique de cette industrie, il y a lieu de rappeler une indication très précieuse fournie par Müller dans le courant de l'année 1899. D'après cet auteur, la formation du chlorate serait considérablement favorisée par l'addition à l'électrolyte d'une petite quantité d'un chromate soluble. Cette addition permet encore de maintenir à un taux élevé le rendement utile du courant. Il est probable que d'ici peu toutes les fabriques de chlorate auront adopté ce procédé.

L'année passée a été encore marquée par l'explosion de l'usine à chlorate située à Saint-Helens (Lancashire). Bien qu'il ne s'agisse pas ici d'une usine électrolytique, les causes de cet accident méritent de fixer l'attention de tous les fabricants de chlorate.

L'explosion a été déterminée par un incendie survenu dans l'atelier de recristallisation. Douze minutes après que le feu eut éclaté, l'usine entière était en flammes, et un magasin à chlorate, qui se trouvait à proximité, fut aussitôt converti en un véritable brasier. L'explosion qui se produisit alors détruisit entièrement toute la construction, tua cinq hommes, en blessa vingt, endommagea fortement une usine à gaz et une fabrique de produits chimiques du voisinage, et finalement causa de graves dégâts dans toute la ville.

L'enquête officielle, faite par les soins du gouvernement, démontra ce fait, inconnu jusqu'alors, que le chlorate de potasse, chauffé avec une rapidité suffisant, dégage son oxygène avec une violence telle, qu'il devient, dans ces conditions, un explosif de puissance égale à celle de la poudre à canon ordinaire. Il est donc recommandé, à l'avenir, de ne jamais employer le bois et les autres matériaux inflammables à la construction des bâtiments ou des appareils dans lesquels on fabrique le chlorate de potasse ; de même, les emballages ne doivent plus être en bois, mais en fer. Les risques qui résulteraient de la non observation de ces règlements sont tels, que nous devons nous attendre à voir reconstruire sous peu toutes les fabriques électrolytiques de chlorate.

Cuivre

Le principal événement de 1899 a été la hausse énorme du métal, hausse qui a atteint son maximum au mois de mai. Dans ma dernière revue, j'avais fait allusion à la hausse qui s'était produite depuis le mois de décembre 1897 (£ 48) jusqu'au mois de décembre 1898 (£ 56). La hausse a continué jusqu'en mai 1899, époque à laquelle on cotait £ 77 pour le Chili en barres et £ 84 pour le cuivre électrolytique. Cette hausse s'est maintenue jusqu'au troisième trimestre de 1899. Elle a eu pour conséquence une diminution de la consommation en Europe, et quelques autres inconvénients qui accompagnent toujours les hausses artificielles. Je traiterai dans un article spécial l'histoire du cuivre en 1899. Pour le moment, je me bornerai à rappeler que le syndicat de New-York, qui a provoqué la hausse en question, semble avoir perdu actuellement le contrôle du marché, et que, pendant les trois derniers mois de 1899, le prix du Chili en barres est redescendu à £ 70 par tonne. Tous les électriciens se réjouiront de l'échec subi par le syndicat de New-York. Le cuivre à bon marché est, en effet, la condition indispensable au développement de la construction électrique.

Si mes renseignements sont exacts, le nombre des affineries électrolytiques de cuivre n'a pas augmenté au cours de l'année 1899. Mais je reconnais qu'il y a eu quelques omissions dans ma dernière revue, et je donne ici, pour plus de sûreté, le recensement complet des usines où l'on affine actuellement le cuivre par voie électrolytique :

Etats-Unis, 9 ; Allemagne, 7 ; France, 6 ; Angleterre, 5 ; Autriche, 3 ; Russie, 3 ; Japon, 2 ; Australie, 1. Il faut ajouter à cette liste 5 usines utilisant les procédés Elmore ou Dumoulin pour l'électrodéposition du cuivre, et une usine appliquant le procédé Hœpfner pour l'extraction du métal de ses minerais. Au total : 42 usines.

Il est impossible d'indiquer la production exacte de ces 42 usines. Elle est d'environ 200 000 tonnes par an. La production totale du cuivre était estimée à 396 728 tonnes en 1897 et à 434 329 tonnes en 1898. L'électrolyse fournit donc environ 50 % environ du cuivre consommé dans le monde entier.

Les derniers chiffres relatifs à la consommation du cuivre en Europe sont ceux de 1898. Cette consommation se décompose de la façon suivante :

Allemagne	101 518 tonnes
Angleterre	106 000 »
France	55 000 »
Orient	22 000 »
Total	284 518 tonnes

Les chiffres relatifs à 1899 ne sont pas encore établis. Toutefois, on a calculé que, pour les dix premiers mois, la diminution de consommation était de 22,25 % en Angleterre, de 10,75 % en Allemagne et de 1,02 % en France. Cette diminution est uniquement attribuable à la hausse des cours, qui s'est maintenue pendant presque toute l'année.

Le mois de mai 1899 a été marqué par l'amalgamation — depuis si longtemps projetée — de toutes les usines Elmore. Une Société anglaise, *The Englisch Electro-Métallurgical Company*, s'est constituée au capital de £ 700 000 pour absorber quatre des Compagnies déjà existantes. Cette amalgamation semble devoir donner de bons résultats. La Compagnie française, en particulier, se trouve dans d'excellentes conditions, et ses bénéfices, en 1898, s'étaient élevés à £ 98 000. La Compagnie anglaise, qui exploite le brevet Dumoulin pour la fabrication des tubes et autres corps creux, n'a donné, au contraire, que des résultats très inférieurs à ceux que l'on espérait, et, dans leur dernier rapport, les directeurs reconnaissent qu'ils ont à lutter contre de grandes difficultés de fabrication.

Ces deux Sociétés semblent s'être spécialisées dans la fabrication des tubes de chaudières ; mais il paraît que la *Elliot Metal Company*, qui exploite l'affinerie de Pembrey (Pays de Galles), produit un nouvel alliage de cuivre pour tubes de chaudières, qui présente sur le cuivre pur l'avantage d'une plus grande résistance et d'une moindre usure. Cet alliage est formé de cuivre et d'étain ; mais les proportions respectives des deux éléments n'ont pas été publiées (?).

J'ai déjà discuté, dans le chapitre relatif à l'aluminium, l'influence du prix élevé du cuivre sur son emploi comme conducteur électrique, et j'ai parlé de tentatives qui sont faites pour lui substituer, dans certains cas, l'aluminium.

Depuis quelques années, on s'est efforcé de réaliser un procédé permettant d'extraire directement le cuivre par lessivage de ses minerais et électrolyse de la solution obtenue. Les principales difficultés que l'on rencontre dans cette opération proviennent des impuretés que renferme toujours la solution obtenue par lessivage, et de l'influence nuisible des impuretés sur les qualités du métal.

Les principales recherches dans cette direction sont dues à Hœpfner. Cet inventeur m'a informé lui-même, au mois de juin 1899, que son procédé fonctionnait industriellement à Papenburg, en Allemagne. Pour se prononcer sur la valeur du système, il convient d'attendre les premiers résultats de cette exploitation, qui n'est encore qu'à ses débuts.

Hypochlorites

L'emploi de solutions d'hypochlorite de soude préparé par électrolyse, pour le blanchiment de la cellulose et des tissus de coton, se développe lentement en France, en Allemagne et en Russie. A ce point de vue, il n'y a aucun progrès à signaler en Angleterre ; toutefois, des essais seront faits au cours de l'année 1900, car l'une des principales usines de blanchiment du nord de l'Angleterre a pris ses dispositions en vue d'une tentative de ce genre.

Tous les procédés de préparation électrolytique des hypochlorites se ressemblent en principe. Ils sont basés sur l'électrolyse d'une solution de sel marin avec des électrodes insolubles, en opérant à basse température et sans diaphragme. Par contre, la disposition des appareils est assez variable, ainsi que leur rendement.

Il est impossible de donner des chiffres exacts sur la force totale utilisée actuellement à la production électrolytique des hypochlorites ; mais les indications suivantes, relatives à l'adoption des différents types d'électrolyseurs et de procédés, montreront que les méthodes électrolytiques de blanchiment se développent d'une façon très sérieuse en Europe.

Le procédé et l'électrolyseur Kellner sont employés à Golling (Autriche), à Charlottenbourg et dans d'autres villes d'Allemagne, à Sarpsborg (Norwège) et dans quelques usines russes. D'après

un auteur allemand, la force totale utilisée en Allemagne à la production des liquides de blanchiment par le procédé Kellner s'élève à 700 chevaux.

L'électrolyseur Vogelgesang est employé dans 22 usines allemandes ; mais il est impossible de connaître la force motrice totale utilisée dans cette industrie.

Le procédé et l'électrolyseur Corbin fonctionnent à Lancey (France), et l'électrolyseur Stefanow fonctionne dans plusieurs usines russes.

Aucune fabrique électrolytique d'hypochlorites n'a été construite aux Etats-Unis, en 1899. Par contre, le procédé Wolf, pour la production d'un liquide désinfectant par électrolyse de l'eau de mer, a été adopté à la Havane, et l'on a construit dans cette ville une usine qui a coûté 50 000 dollars. Cette usine a commencé de fonctionner au mois de juillet 1899. Les résultats sont, paraît-il, excellents, et l'on note déjà une amélioration très sensible des conditions hygiéniques du port. L'installation comprend des machines et des dynamos, d'une force totale de 500 chevaux, produisant 7 200 000 litres de liquide désinfectant par journée de 24 heures. La solution électrolysée contient 1,28 gr. de chlore libre par litre.

On ne s'explique pas très bien pourquoi le procédé Wolf a eu tant de succès en Amérique, alors que le procédé Hermite a complètement échoué en Europe. Peut-être en faut-il chercher la cause dans le prix élevé du chlorure de chaux et de tous les produits chimiques aux Etats-Unis.

En ce qui concerne la théorie de la production des hypochlorites, Fœrster et Jorre ont publié les résultats de leurs recherches sur la stabilité des solutions d'hypochlorite (1). Ils ont trouvé que la transformation de l'hypochlorite en chlorate est déterminée par d'autres causes que la chaleur seule, et que l'une de ces causes est la présence d'acide hypochloreux libre dans le liquide. En l'absence de cet acide libre, les solutions d'hypochlorites sont suffisamment stables, même à température élevée.

Muspratt et Smith ont cherché à déterminer les limites de concentration pour les solutions d'hypochlorite (2). Ils ont réussi à obtenir des liquides renfermant jusqu'à 500 grammes de chlore libre par litre, et cela sans l'aide des méthodes électrolytiques. Ils ont trouvé que la principale difficulté que l'on éprouve à obtenir de semblables solutions provient de la présence d'oxyde de fer et d'acide carbonique dans la solution salée qui sert à la fabrication.

Ces recherches auront certainement une influence sur la production électrolytique des liquides de blanchiment, et elles méritent d'être étudiées par tous les chimistes engagés dans cette industrie.

Ozone

L'utilisation commerciale de l'ozone fait des progrès très lents, et nous n'avons à signaler aucun fait particulier de l'histoire de ce produit en 1899.

La *Ozone Oil Refineries and Industries C° Limited*, dont j'avais dit quelques mots dans ma dernière revue, n'est pas encore constituée, par suite de difficultés financières. Cette Société s'était formée sous les auspices du *Commercial Ozone Syndicate*, dont elle devait exploiter les brevets relatifs au raffinage des huiles par l'air ozonisé. Jusqu'ici, l'usine d'expérience de Lambeth (Londres) n'a réussi à produire qu'un produit pharmaceutique dénommé « Lozone ». On y poursuit également des recherches pour l'application de l'air ozonisé au blanchiment des fibres de rhée. Les résultats, dit-on, seraient satisfaisants.

De nombreux essais d'emploi de l'air ozonisé pour la purification des eaux potables continuent un peu de tous côtés ; mais il serait difficile de citer aucune installation fonctionnant déjà régulièrement. Dans la plupart des cas, ces installations ne sont, en réalité, que des laboratoires d'essai, fonctionnant sous les auspices des inventeurs eux-mêmes ou de capitalistes intéressés à lancer une affaire.

Il faut cependant citer la *Electric Refining and Purifying Company*, société américaine au capital de £ 208 000, qui a pour objet la purification des eaux de Philadelphie par l'ozone. En l'absence de toute espèce de renseignement, non seulement sur l'exploitation de cette affaire, mais même sur les résultats de ses essais, on peut, sans crainte, l'envisager plutôt comme une tentative d'escroquerie que comme un essai loyal d'entreprise hygiénique.

Je n'ai aucun renseignement nouveau à fournir sur les essais de purification de l'eau par l'ozone à Blankenberg (Belgique), à Oudshorn (Hollande) et à Paris. Il paraît, cependant, qu'il existe à Charlottenbourg une usine de distribution d'eau ozonisée. Les frais de traitement seraient, dit-on, de 0 fr. 54 par mètre cube.

MM. Marmier et Abraham ont décrit (3) les résultats de leurs essais d'ozonisation de l'air à Lille. L'ozoniseur employé était du système Bertolus. Avec un voltage de 30 000 volts, tous les bacilles sont tués, à l'exception toutefois du *bacillus subtilis*.

Dans un article récent (1), Blondin donne de plus amples détails sur ces essais, dont les résul-

---

(1) *Moniteur scientifique*, janvier 1900, p. 90. — (2) *Moniteur scientifique*, mai 1899, p. 337.
(2) *Comptes rendus*, 24 mai 1899.

tats ont décidé la municipalité de Lille à adopter le système d'ozonification à la purification des eaux de la ville. Les frais de traitement ne sont pas indiqués.

Andréoli poursuit ses essais de purification des eaux de la Tamise, et il a publié les résultats fournis par son dernier type d'ozoniseur (2). Dans un premier article, il avait établi que 140 watts-heure suffisaient à fournir l'ozone nécessaire à la purification de 1 mètre cube d'eau, et que 100 watts-heure suffiraient probablement pour l'eau prise en amont de la ville. Dans le second article, Andréoli prétend être arrivé au même résultat avec 70 watts-heure grâce aux perfectionnements apportés à son appareil. En prenant 0 fr. 15 comme prix de revient du cheval-heure, ce résultat, si avantageux que le prétende l'auteur, correspond encore à une dépense de 1 fr. 75 par mètre cube, par conséquent à des frais beaucoup plus élevés qu'à Charlottenbourg.

En ce qui concerne l'emploi de l'ozone au blanchiment des fibres, je n'ai aucune nouveauté à signaler en 1899. La seule usine qui utilise l'ozone dans ce but se trouve en Allemagne, Encore n'y emploie-t-on l'ozone que concurremment avec les hypochlorites, de manière à réaliser le degré de blancheur que l'on obtenait autrefois par l'étendage sur pré.

Il est intéressant de noter que, le 2 mai 1899, M. Akers Douglas a été questionné au Parlement anglais sur la possibilité d'employer des ozoniseurs pour purifier l'atmosphère de la Chambre des Communes. Le rejet de la proposition a été basé sur les frais considérables que nécessiterait cette installation.

Enfin, je signalerai, en terminant, le nouveau mode de production de l'ozone indiqué par Moissan (3). On commence par préparer du fluor par décomposition électrolytique d'un fluorure alcalin, et l'on dirige le gaz dans de l'eau maintenue à 0° C. On peut obtenir ainsi, d'après l'auteur, un gaz contenant 14,39 °/₀ d'ozone en volume, et parfaitement exempt de composés nitreux. Cette méthode est susceptible de se transformer en affaire industrielle.

Zinc

L'année 1899 n'a été marquée par aucun progrès dans l'extraction électrolytique du zinc ; mais il y a lieu de noter le développement très réel de trois des procédés déjà existants.

Le procédé Hœpfner, qui consiste à électrolyser une solution aqueuse de chlorure double de zinc et de sodium (ou de calcium ?) dans une cuve munie d'un diaphragme, fonctionne à Winnington (Cheshire), ainsi qu'à Wiedenaan et Homburg, en Allemagne. Une usine du même genre est en voie d'achèvement à Hruschau (Autriche), et d'autres affaires se montent en Belgique, en Italie, en France et au Canada.

L'usine de Fuerfurth (Allemagne), où ce procédé avait été exploité pour la première fois, a cessé sa fabrication dans le courant de 1899 ; mais le développement que prend le procédé Hœpfner dans d'autres pays indique que cet arrêt est dû à des circonstances purement locales (4).

Le succès du procédé Hœpfner est dû, en grande partie, à ce qu'il fournit du chlore comme sous produit à l'anode. Dans ces conditions, la dépense en énergie et les frais de traitement peuvent être répartis entre le chlorure de chaux, obtenu au moyen du chlore de l'anode, et le zinc.

Le procédé Swinburne, dont j'avais déjà parlé dans ma précédente revue, est encore dans la période expérimentale à Londres. Les résultats de ces expériences ont amené à modifier la disposition primitive de l'électrolyseur et la marche générale de l opération. L'inventeur reste convaincu que sa méthode est destinée à résoudre le problème du traitement économique des minerais sulfurés complexes.

En ce qui concerne le procédé Cowper-Coles, l'auteur lui-même a récemment annoncé que l'usine actuellement établie à Hayle (Cornouailles) allait être remontée aux environs de Londres. Je n'ai pas entendu dire que le procédé fût encore exploité commercialement. D'autre part, les tentatives faites, en 1898, par la *British Broken Hill Proprietary Company*, n'ont pas donné les résultats attendus, et la Société en question a renoncé à l'emploi de cette méthode pour le traitement de ses minerais complexes (5).

Le procédé Dieffenbach, qui avait été appliqué pendant plusieurs années à Duisbourg, ne ne fonctionne plus depuis un an, à la suite de déboires éprouvés dans son application. L'usine a été achetée, dit-on, par des capitalistes intéressés dans l'exploitation des brevets Hœpfner.

Le procédé Nahnsen fonctionne encore à Lipine (Silésie) ; mais il n'est appliqué qu'à l'affinage du zinc brut produit dans cette localité, et ne saurait être considéré comme un procédé d'extraction proprement dit.

Cette revue des progrès réalisés dans l'industrie électrolytique du zinc serait incomplète si je ne disais, en terminant, quelques mots du procédé Fry, bien que l'électricité ne joue qu'un rôle secondaire dans l'extraction du zinc par cette méthode.

D'après le rapport présenté à la première assemblée des actionnaires de la *Smelting Corpora-*

(1) *Eclair. élect.*, 29 juillet 1899. — (2) *Electrical Review*, 5 mai et 9 juin 1899. — (3) *Comptes rendus*, 16 octobre 1899. — (4) Voir *Moniteur scientifique*, mars 1900, p. 169. — (5) Au sujet du procédé Swinburne, voir *Moniteur scientifique*, août 1899, p. 593.

tion, l'usine d'Ellesmere Port (sur le canal de Manchester) est au tiers achevée, et fonctionne déjà. Les résultats obtenus répondraient, dit-on, aux espérances les plus optimistes, et l'on aurait décidé de développer l'installation primitivement projetée. Le prix total de cette usine sera de £ 250 000, et elle pourra traiter 700 tonnes de minerai complexe par semaine.

Le procédé Fry comprend trois opérations. Le minerai est d'abord grillé, puis fondu au cubilot avec un mélange d'oxyde de fer et de sulfate de soude. La scorie provenant de la fusion est traitée ultérieurement dans un four Siemens pour récupérer le zinc à l'état d'oxyde. La première opération élimine le soufre ; la seconde sépare l'argent et le plomb ; la troisième sépare le zinc. Enfin, l'oxyde de zinc obtenu dans cette troisième opération doit être réduit à l'état métallique par électrolyse. Mais cette partie du procédé n a pas encore fonctionné pratiquement.

Actuellement, nous avons donc, pour le traitement des minerais complexes de zinc, deux procédés en marche normale et deux autres qui sont encore dans la période d'essai. Si l'on se rappelle les déboires sans nombre éprouvés jusqu'ici dans les tentatives faites en vue d'extraire à la fois l argent, le plomb et le zinc des minerais sulfurés complexes, il faut reconnaître que le progrès accompli au cours de ces dernières années est très notable.

Peu de chose à dire de la galvanisation électrolytique. Une nouvelle usine d'électro-galvanisation, d'une capacité de 2 tonnes par jour, a été montée à New-York dans le courant de 1899. Une usine analogue fonctionne à Pittsburg depuis 1898 ; on y utilise le procédé Duquesne.

Conclusion

Les industries que nous venons de passer en revue n'épuisent pas la liste de celles dans lesquelles l'électricité tend de plus en plus à remplacer les méthodes purement chimiques ou métallurgiques. Ainsi, la production du sodium, du potassium, du magnésium, de l'étain, du nickel, de l'argent et de l'or est effectuée aujourd'hui, totalement ou en partie, par électrolyse de leurs sels en solution aqueuse ou à l'état fondu. Le phosphore est également fabriqué par voie électrolytique.

En ce qui concerne la puissance totale utilisée actuellement par les industries électrochimiques et électrométallurgiques, le Dr Borchers a récemment fourni des chiffres qui peuvent paraître quelque peu exagérés. Il estime que ces industries utiliseront, dans un très bref délai, un total de 418 000 chevaux (378 000 pour la force hydraulique et 40 000 pour la vapeur).

Les données me manquent pour discuter l'ensemble des estimations de Borchers. Mais, pour quatre des industries que j'ai passées en revue, on peut admettre comme très sensiblement exacts les chiffres suivants :

Produits	Puissance disponible en 1900		
	Force hydraulique	Vapeur	Total
	Chevaux	Chevaux	Chevaux
Aluminium	26 000	—	26 000
Cuivre	?	?	15 000 (1)
Alcalis et chlore	25 600	17 000	42 600
Chlorates	32 100	3 300	35 400
Totaux	83 700	20 300	119 000

Il est impossible d'obtenir des chiffres exacts relativement à la force utilisée à la production du carbure de calcium. La difficulté d'établir une estimation, même grossière, se complique du fait que la plupart des sociétés d'exploitation fabriquent généralement plusieurs produits et poussent, suivant le moment, la fabrication de tel article de préférence à tel autre, parce que celui-là donne de plus gros bénéfices que celui-ci. Cependant, si l'on ajoute au total ci-dessus 85 000 chevaux pour les autres industries, nous arrivons à un total de 204 000 chevaux qui doit représenter à peu près le total de la force électromotrice utilisable, en 1900, par les industries électrochimiques et électrométallurgiques. Il est certain que ce total sera dépassé dans un avenir très proche.

Les usines projetées en Europe et aux Etats-Unis, et dont j'ai parlé dans cette revue, représentent à elles seules une force d'environ 50 000 chevaux. Les estimations du Dr Borchers seront donc probablement réalisées en 1903 ou 1904.

En 1889, la seule application de l'électricité aux industries chimiques ou métallurgiques était l'affinage électrolytique du cuivre. A cette date, la puissance utilisée était de 2 000 chevaux, et la production de 20 000 tonnes. Si nous comparons ces chiffres aux estimations faites pour 1900, nous voyons que le chemin parcouru est considérable. Il est intéressant de remarquer que ce progrès à outrance correspond à un développement corrélatif de la construction électrique, et qu'à ce dernier point de vue l'industrie anglaise s'est laissée considérablement distancer.

(1) Calculé d'après une production de 200 000 tonnes de cuivre électrolytique.

ACTION DU CHLORURE DE CALCIUM SUR LES SILICATES

Par **M. A. Tixier**

On sait depuis longtemps que lorsqu'on chauffe au rouge un silicate et du chlorure de calcium, il se dégage du chlore si la calcination s'effectue dans un courant d'air, et de l'acide chlorhydrique si on projette de la vapeur d'eau sur le mélange au rouge.

Cette réaction a même fait l'objet de plusieurs demandes de brevets Solvay depuis l'année 1877, portant soit sur le principe même, soit sur les dispositifs employés pour son application.

Les brevets Solvay mentionnent particulièrement l'emploi de silice, d'alumine, de silicates d'alumine, argiles, marnes, etc., lesquels, il est vrai, sont les plus communs.

Ils ne font aucune allusion aux silicates plus complexes, tels que les feldspaths, lépidolithes, pétalites etc. En outre, il ne paraît pas avoir été publié de travail mentionnant la nature des réactions qui se passent dans ce mode de traitement du chlorure de calcium en vue d'en retirer du chlore, ni sur l'influence de la composition des mélanges sur le rendement.

Le présent travail, en comblant cette lacune, montrera en outre qu'il se produit des réactions secondaires, qui sont susceptibles d'applications industrielles importantes (1).

Lorsqu'on chauffe un silicate avec du chlorure de calcium, si ce silicate renferme des alcalis, ceux-ci sont transformés en chlorures, qu'il est facile d'enlever ultérieurement par un simple lavage à l'eau.

Si la calcination s'effectue dans un courant d'air, il se dégage du chlore mêlé d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique, provenant soit de l'eau d'hydratation du silicate, soit de l'humidité restant dans le mélange.

Le rendement en chlore dépend essentiellement de la composition du silicate et de sa proportion par rapport au $CaCl^2$; la quantité de chlore libéré est d'autant plus grande, pour des conditions opératoires identiques, que le silicate est p us riche en silice et plus pauvre en alcalis et en alumine.

Les rendements maxima en chlore ont été obtenus avec la silice pure. On a pu arriver ainsi à un dégagement de 96 °/₀ du chlore total, dont 90 °/₀ étaient à l'état de Cl^2 libre et 10 °/₀ à l'état de HCl.

Lorsqu'on n'a en vue que la fabrication du chlore, il n'est donc pas avantageux d'employer des silicates d'alumine.

La proportion du silicate par rapport au chlorure a aussi une grande influence sur le rendement. Celui-ci augmente avec la proportion de silicate, mais jusqu'à une certaine limite, au delà de laquelle l'excès est plutôt nuisible ; cette limite se trouve d'ailleurs restreinte davantage lorsqu'en même temps que la production du chlore, on vise à retirer les alcalis du silicate. Dans les deux cas, l'excès du silicate donne de la fusibilité à la matière, poreuse jusque là, et diminue l'action de l'air ; il réagit aussi sur les chlorures alcalins formés pour donner des chlorosilicates complexes insolubles, d'où pertes en chlore et en alcalis.

Les essais consignés dans ce travail ont été effectués avec les matériaux suivants : Alumine pure, lépidolithe, kaolin, pétalite, silicate d'alumine artificiel, silices de provenances diverses. Ces essais furent poursuivis dans le double but d'obtenir des rendements maxima en chlore, et, dans le cas des silicates renfermant des alcalis et particulièrement de la lithine, d'extraire ces alcalis dans les meilleures conditions possibles.

Voici quelle était la composition des produits employés.

Alumine	Produit commercial pur employé à la fabrication de l'aluminium.		
Lépidotithe	Perte au rouge	4,15	
	Silice	54,50	soit 56,08 °/₀ du minéral anhydre.
	Alumine	29,80	
	Oxyde de fer et manganèse.	traces	
	Chaux	traces	
	Potasse	9,00	
	Soude	traces	
	Lithine	2,80	
	Fluor	traces	
Kaolin	Perte au rouge	13,00	
	Silice	52,00	soit 59,77 °/₀ du produit anhydre.
	Alumine	36,05	soit 40,23 °/₀ » » .

(1) Brevet allemand n° 106716.

Pétalite	Perte au rouge	1,40
	Silice	74,50
	Alumine	20,75
	Oxyde de fer	traces
	Chaux	3,00
	Lithine	2,30
Silicate d'alumine artificiel	Humidité	51,00
	Silice	39,00 soit 79,05 % du produit anhydre.
	Alumine	4,50
	Soude	5,50

Silices de teneurs variant de 85 à 99 % de SiO^2 (différence : Eau, Chaux, Alumine).

Essais relatifs a la fabrication du chlore

Dispositif expérimental. — L'appareil consistait en un tube de porcelaine chauffé sur une grille à analyse à l'intérieur d'un manchon en fer.

Par une extrémité du tube on faisait arriver un courant d'air sec refoulé par l'eau dans un réservoir *ad hoc*. Par l'autre extrémité le tube communiquait avec 2 flacons suivis d une colonne remplie de perles de verre.

Un petit dispositif très simple permettait, sans démonter l'appareil, et avec une perte insignifiante, de juger à l'odeur lorsque l'opération touchait à sa fin.

Mode opératoire. — On se servait d'une liqueur double normale de chlorure de calcium pur, dont, à chaque opération, on employait 50 centimètres cubes renfermant par conséquent 3,55 gr. de Cl. Cette solution était desséchée avec le silicate correspondant dans une petite capsule de porcelaine, en remuant constamment avec une baguette de verre : on détachait ensuite la matière sèche et on l'introduisait dans le tube, soit dans une nacelle de porcelaine, soit, si le volume était trop grand, à même dans le tube.

Capsule et agitateur étaient ensuite rincés à l'eau distillée, et l'on dosait Cl dans la solution. On avait ainsi, par différence, Cl introduit dans le tube.

On chauffait au rouge, puis on faisait passer de l'air sec à raison de 3 bulles par seconde. Le premier flacon laveur renfermait 50 centimètres cubes d'une solution d'arsénite de soude double normale (1 litre = 71 Cl) qui retenait Cl et HCl. Le second flacon et la colonne terminale renfermaient de l'eau teintée par du tournesol.

Après l'opération, qui durait 4 heures, on évaluait Cl degagé à l'état libre et Cl total. Le contenu du premier laveur était dilué à 500 centimètres cubes, et, sur cette liqueur, on titrait As^2O^3 restant par l'iode $\frac{N}{5}$, et, par suite, Cl^2 absorbé. Cl total était dosé par précipitation au moyen de AzO^3Ag en liqueur nitrique.

Le contenu du tube était en outre lavé à l'eau distillée. Dans cette solution filtrée on dosait Cl, le résidu insoluble était attaqué par l'acide nitrique, et l'on dosait encore Cl dans cette nouvelle solution.

De cette façon, on retrouvait tout le chlore et on pouvait évaluer la perte subie en cours d'opération.

Exemple d'opération. — Expérience 20 du tableau : Action de la silice sur le chlorure de calcium dans le rapport $2\,CaCl^2 : SiO^2$.

On dessèche ensemble { 50 cc. $CaCl^2$ solution $2\,N = 3{,}55$ Cl. / 9,5 gr. silice anhydre.

Le produit détaché, il reste adhérent à la capsule 0,054 de Cl. On calcine 4 heures dans un courant d'air (3 bulles par seconde) ; le résidu de la calcination pèse 5,96 gr.

On retrouve en chlore :

	Dans la capsule de dessiccation	0,054 gr.	
	Dégagé à l'état de Cl^2 libre	1,003 »	total 1,263 gr.
	» » » HCl	0,260 »	
Cl dans le résidu de la calcination	soluble eans l'eau	1,769 »	
	soluble dans AzO^3H	0,386 »	
	Total	3,472 »	
	Perte	3,55 — 3,472 = 0,078 »	

Il s'est donc dégagé $\frac{1{,}263}{3{,}55-0{,}054} = 36{,}1$ % du Cl total renfermant $\frac{1{,}003}{1{,}263} = 79{,}4$ % de chlore libre.

Les essais faits en vue de la production du chlore sont résumés dans le tableau ci-après. On a, en même temps, indiqué les rendements en lithine, qui montrent quelle fut l'influence de l'excès de silicate.

Les chiffres énoncés dans ce tableau ont surtout une valeur relative, car, de toutes ces opérations, qui furent faites dans des conditions identiques de chauffage et de durée (4 heures au rouge cerise), aucune ne fut poussée à épuisement complet, ce qui eût été fastidieux, le dégagement du chlore se ralentissant au fur et à mesure de l'épuisement, sans cesser complètement.

Numéros	Matières et proportions	Silice °/₀ du silicate anhydre	Chlore total dégagé	Chlore à l'état		Lithine obtenue °/₀ du silicate
				libre	de HCl	
1	$CaCl^2 + Al^2O^3$	0	7,37	88,2	11,8	
2	$CaCl^2$ 1 Lépidolithe 1	56,8	36,1	68,8	31,2	
3	» 1 » 1		35,3	60	40	
4	» 1 » 2		36,3	54,06	45,94	
5	» 1 » 2		29	47	53	
6	» 1 » 2		41,7	14,5	85,50	2,12
7	» 1 » 2,57		47,3	38,6	61,40	1,45
8	» 1 » 2		38,6			2,10
9	» 1 » 3		50	43,8	56,2	0,92
10	» 1 » 4		60,2	35,25	64,75	0,77
11	» 1 » 5		58,1	30,29	69,71	0,46
12	$CaCl^2$ 1 Kaolin humide 1	59,77	35,8	62,6	17,4	
13	» 1 » calciné 1		58,5	77,9	22,1	
14	» 1 » » 2		84,6	68,8	31,2	
15	$CaCl^2$ 1 Pétalite 1	75	71	75,32	24,68	2,01
16	» 1 » 2		57,75	70,50	29,50	1,30
17	» 1 » 2		42,1			1,51
18	» 1 » 3		60,5	68,40	31,60	1,77
19	$CaCl^2$ 1 Silicate d'Al^2O^3 artificiel anhydre 1,2	75	71,6	76,9	23,1	
20	$2\,CaCl^2 + SiO^2$	98	36,1	79,4	20,6	
21	$CaCl^2 + SiO^2$	98	62,3	81,6	18,4	
22	$CaCl^2 + SiO^2$	97	85	75,4	24,6	
23	$3\,CaCl^2 + 4\,SiO^2$	98	88	72,1	27,9	
24	$3\,CaCl^2 + 4\,SiO^2$	98	89,2	72,4	27,6	
25	$CaCl^2 + 2\,SiO^2$	98	89	74,9	25,1	
26	$CaCl^2 + 2\,SiO^2$	92	69,7	96,7	3,3	
27	$CaCl^2 + 3\,SiO^2$	98	89,5	82,6	17,4	
28	$CaCl^2 + 3\,SiO^2$	85	62,8	76	24	
29	$CaCl^2$ 1 SiO^2 2 } Equivaut à peu près	99	89,8	92,2	7,8	
30	» 1 » 2 } à $CaCl^2 + 4\,SiO^2$	99	96,05	90,03	9,97	

L'expérience 26 fut faite dans des conditions qui permirent de se rendre compte du régime de départ du chlore. Les gaz, au sortir du tube de porcelaine, arrivaient par un tube effilé dans un vase à précipité renfermant une solution d'iodure de potassium additionnée d'empois d'amidon. Le chlore, en arrivant, déplaçait de l'iode, qui colorait la liqueur en bleu. A l'aide d'une burette graduée, on introduisait de la solution titrée d'arsénite de soude, pour maintenir le milieu incolore.

On constata ainsi que :

Durant la 1re heure il s'était dégagé. .	0,78	de Cl libre.
» » 2e » » » . .	0,54	» .
» » 3e » » » . .	0,556	» .
» » 4e » » » . .	0,487	» .
Total.	2,363	de Cl libre en même temps que 0,080 HCl.

Essais relatifs au traitement des silicates

Le traitement des silicates renfermant des alcalis par le chlorure du calcium permet de réaliser l'extraction de ces alcalis dans des conditions de rendement et d'économie que n'atteint aucun des procédés employés jusqu'à ce jour. Il permet, en outre, de traiter facilement des silicates tels que la pétalite, presque inattaquables par les réactifs usuels, et d'en réaliser une véritable analyse industrielle, permettant de tirer parti de tous les constituants du minéral.

Les proportions de chlorure de calcium et de silicate à employer varient suivant la composition de ce silicate ; le mode et la durée du chauffage ont aussi une grande influence sur le succès de l'opération ; mais ces conditions sont faciles à réaliser après quelques essais de laboratoire.

On peut arriver ainsi à transformer les alcalis en chlorures, en n'ayant qu'un faible excès de chlorure de calcium. Un lessivage méthodique à l'eau enlève tous ces chlorures faciles à traiter ultérieurement.

Le résidu insoluble dans l'eau, formé de silicate d'alumine et de chaux, est éminemment attaquable par HCl, avec abondant dépôt de silice gélatineuse ; le magma d'attaque ainsi obtenu doit au $CaCl^2$ qu'il renferme la faculté d'être facilement desséchable à 120°, et de donner une silice insoluble qui reste, après reprise par l'eau acidulée d'HCl, sous forme d'un sable dense facile à laver.

Enfin, il suffit de dessécher la solution de $CaCl^2$ et Al^2Cl^6 obtenue et de chauffer le résidu à 300° dans un courant d'air pour obtenir, après lavage à l'eau, une alumine très pure exempte de fer et de chaux et très apte à la fabrication de l'aluminium et ses dérivés. Finalement le $CaCl^2$ rentre en fabrication pour le traitement de nouvelles quantités de silicates, ou est employé pour fabriquer le chlore en utilisant la silice très pure obtenue d'autre part.

Cette méthode, appliquée en traitement du lépidolithe et de la pétalite qui ont servi aux essais pour le chlore, a donné, en opérant sur 100 grammes, les résultats suivants :

Lépidolithe

Proportions		2 lédidolithe 1,5 chlorure de calcium.		
Durée de chauffage			5 heures au rouge.	
Obtenu	Silice.	53,00	Théorie . .	54,5
»	Alumine.	27,00	» . .	29
»	Chlorure de potassium.	14,14	» . .	14,20
»	Lithine	2,77	» . .	2,80

soit 97,1 °/₀ de la lithine contenue.

Pétalite

Proportions		1 Pélalite 1 chlorure de calcium.		
Calcination			5 heures.	
Obtenu	Silice.	75,5	Théorie. . .	74,5
»	Alumine	17	» . . .	20,75
»	Lithine	2,30	» . . .	2,30

soit 95,6 °/₀ de la lithine contenue.

Ces rendements sont irréalisables par les méthodes employées jusqu'à ce jour.

MÉTHODE RAPIDE POUR LE DOSAGE DE L'ARGILE DANS LES TERRES

Par M. F. Poquillon.

La méthode généralement suivie pour doser l'argile dans les terres est celle-ci :

Dans une petite capsule en porcelaine on met 10 grammes de terre ; on forme une pâte en ajoutant quelques gouttes d'*eau distillée*, on délaye en frottant légèrement la terre avec l'index contre la paroi de la capsule, on laisse déposer pendant une dizaine de secondes et on décante le liquide trouble surnageant dans un vase de 250 à 300 centimètres cubes ; on recommence la même opération jusqu'à ce que le liquide de lavage ne soit plus trouble, en recueillant chaque fois ce liquide dans le vase de 300 centimètres cubes La quantité d'eau employée pour cette opération ne doit pas dépasser 250 centimètres cubes. Le résidu de ce lavage est constitué par le sable grossier, qu'on traite par quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu, lave, sèche et pèse.

Le liquide trouble est additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour décomposer le calcaire. On laisse reposer et on verse le liquide clair sur un petit filtre. Le dépôt (composé de l'argile et du sable fin) est lavé sur le filtre jusqu'à ce qu'il ne contienne plus de chaux.

On le délaye alors dans la plus petite quantité d'eau possible en le faisant tomber dans un vase de 1 250 centimètres cubes environ à l'aide du jet d'une pissette ; on ajoute 2 à 3 centimètres cubes d'ammoniaque et on laisse digérer pendant 4 ou 5 heures, en agitant fréquemment, pour dissoudre l'humus. On verse ensuite 1 litre d'*eau distillée*, on agite avec une baguette de verre, on laisse reposer 24 heures, puis on décante. On remet sur le résidu 1 litre d'eau distillée, on agite et, après 24 heures de repos, on décante. On recommence la même opération jusqu'à ce que le liquide décanté soit à peu près limpide. Il est impossible de faire moins de quatre décantations. Le résidu obtenu est le sable fin, qu'on dessèche, et dont le poids est ajouté à celui du sable grossier.

Dans le liquide trouble, qui contient l'argile en suspension dans l'eau distillée, on ajoute 10 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque pour coaguler l'argile. Après repos de 12 heures, le dépôt formé est recueilli sur filtre taré, lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que l'argile ait pris l'état colloïdal, puis séché et pesé.

Ce procédé est long ; en l'appliquant on ne peut doser l'argile en un laps de temps moindre que huit à dix jours. La méthode que je propose permettrait de faire ce dosage en deux ou trois jours au maximum.

Elle est basée sur ce fait que si, au lieu de délayer la terre dans l'eau distillée, on la délaye dans l'eau contenant une petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque, l'argile mise en suspension est déjà en coagulation et permet au sable fin de se déposer presque immédiatement.

Voici d'ailleurs la manière d'opérer :

On met 10 grammes de terre dans une petite capsule en porcelaine et en la frottant avec l'index contre la paroi de la capsule on la délaye dans l'eau ajoutée goutte à goutte jusqu'à obtention d'une bouillie claire contenant environ 25 centimètres cubes d'eau. On fait passer cette bouillie dans un vase à précipiter de 150 centimètres cubes environ et on y verse 100 à 120 centimètres cubes d'une solution contenant 1 gramme de chlorhydrate d'ammoniaque par litre d'eau distillée.

On agite avec une baguette de verre, laisse déposer pendant 5 minutes et on décante le liquide dans un vase à précipiter de 1 litre.

On verse sur le résidu 100 à 125 centimètres cubes de la solution de chlorhydrate, on agite avec la baguette de verre et après un repos de 5 minutes on décante le liquide dans le vase de 1 litre. On recommence cette opération jusqu'à ce que le liquide de lavage soit limpide, ce qui exige environ six à huit lavages pour les terres les plus argileuses.

Le résidu de ces lavages est traité par HCl étendu, lavé à l'eau distillée et séché : son poids donne le sable total.

Les liquides décantés réunis dans le vase de 1 litre sont traités par quelques gouttes d'acide chlorhydrique afin de décomposer le calcaire et d'achever la coagulation de l'argile. On laisse reposer jusqu'à ce que le liquide surnageant soit clair, ce qui demande environ 2 à 3 heures. L'argile déposée est recueillie sur un filtre pesé ; on la lave à l'eau distillée, sèche à 100° et pèse.

Cette méthode présente sur la première les avantages suivants :

1° Au lieu de faire deux lavages sur filtre, l'un pour enlever le calcaire, l'autre pour débarrasser l'argile du chlorhydrate d'ammoniaque, un seul lavage permet d'enlever à la fois la chaux et le chlorhydrate ;

2° Au lieu d'obtenir l'argile en suspension dans 4 ou 5 litres d'eau, elle se trouve dans 750 à 1 000 centimètres cubes de liquide, soit une quantité cinq à six fois plus petite à filtrer ;

3° Au lieu d'attendre cinq à six jours pour avoir l'argile sur filtre on l'obtient en 3 heures environ ;

4° L'argile obtenue par ce procédé se lave plus rapidement que celle obtenue par l'ancienne méthode (je n'ai jamais mis plus d'une journée et demie pour effectuer ce lavage qui demande parfois trois ou quatre jours dans l'autre procédé).

Enfin les résultats obtenus par les deux méthodes appliquées simultanément sont absolument comparables comme le montrent les chiffres ci-dessous :

Argile contenue dans 1000 parties de terre	par l'ancienne méthode :	206,00	60,20	198,00	218,00	122,00	129,30
	par la nouvelle méthode :	205,80	60,50	198,00	217,10	121,90	129,50

TANNERIE

Contribution à l'Étude de la Fabrication du Cuir.

Par MM. **Charles** et **Etienne Bruel.**

« L'industrie du cuir a longtemps été conduite par des « tours de main » plutôt que par les méthodes exactes de la science » [1]. Il y a cinquante ans à peine que des savants se sont adonnés à des recherches scientifiques sur cette industrie. Ces recherches étaient d'ailleurs difficiles en présence de substances complexes que l'état de la science à cette époque ne permettait pas de définir exactement : de nos jours, bien des points restent encore à éclaircir. La divergence des opinions, la diversité des théories, la contradiction des résultats n'encourageaient pas le tanneur à se débarrasser de son esprit inné de routine. Cette indifférence atténuait d'autre part, nécessairement, l'activité des savants. Il faut ajouter encore à l'excuse du tanneur que les recherches des savants, trop théoriques, n'expliquaient que certains phénomènes, et qu'il lui etait difficile de tirer de leurs travaux les conclusions pratiques qui, seules, l'intéressent.

Le règne du bon marché survint. Dans l'obligation de fabriquer vite et à meilleur compte, le tanneur accueillit plus volontiers ces procédés pseudo-scientifiques, qui sont innombrables, précisément parce qu'ils lui étaient offerts tout établis. Mais les résultats promis n'ont pas toujours été obtenus. Une réaction semble de nos jours se produire. Le tanneur commence à comprendre qu'il ne pourra perfectionner sa fabrication, dans le sens de la rapidité, de la qualité et de l'économie, qu'en se livrant, lui-même, guidé par les travaux des savants, à l'étude scientifique et raisonnée de cette fabrication. Pour lui faciliter cette étude, nous voudrions suivre ici les diverses opérations de la tannerie, montrer le *pourquoi* et le *comment* de chaque opération, établir les lois qui gouvernent chaque procédé et déduire de ces lois des conclusions pratiques. A cet effet, nous ferons l'examen critique des principaux travaux épars dans le domaine de cette industrie ; nous discuterons les diverses théories émises, en apportant notre part d'observations et de recherches personnelles.

I

Pour bien comprendre la fabrication du cuir, il nous paraît rationnel et indispensable d'étudier d'abord les diverses manipulations auxquelles sont soumises les peaux avant de parvenir au tanneur, c'est-à-dire, d'étudier l'abat, la dépouille, la conservation de ces peaux ; nous ferons ensuite l'étude anatomique et chimique de la peau proprement dite. La connaissance complète des opérations que nous venons d'énumérer et de leur résultat pratique, le *conditionnement*, évitera au tanneur bien des mécomptes et lui permettra d'approprier plus sûrement ses achats à sa vente. Il est hors de doute, en effet, que le conditionnement des peaux influe jusqu'à un certain point sur la qualité, la beauté, le rendement du produit fabriqué. Il ne faut donc pas négliger de s'intéresser à ces notions préliminaires qui peuvent permettre d'apprécier la valeur effective, « commerçable » d'une matière première aussi importante.

De temps immémorial, l'abat des animaux se pratiquait dans des tueries particulières. Par mesure d'hygiène on construisit des abattoirs publics dans les grandes villes et cette mesure se généralise heureusement de nos jours. Le décret du 9 février 1810 ordonna la construction de cinq abattoirs hors l'enceinte de Paris : à Grenelle, Montmartre, Popincourt, Roule, Villejuif. D'autres encore furent construits ultérieurement. Ces divers établissements, sauf trois, ont été supprimés par la création d'un établissement modèle et unique dans son genre, l'abattoir général de la Villette. Cet abattoir, édifié sur les plans de M. Janvier, a été livré au commerce en 1867.

Les animaux sont abattus de diverses façons.

L'abat des bœufs se fait : 1° par le *merlin anglais*, espèce de petite pioche formant un crochet à une extrémité et creusée de l'autre en emporte-pièce. Par le trou pratiqué à l'aide de cet instrument au milieu du front de l'animal, on enfonce un jonc long et flexible appelé *baguette* dans le canal rachidien ; 2° par la masse, grossier marteau de fer carré aux deux bouts. C'est un mauvais instrument d'abatage, car on voit rarement l'animal foudroyé du premier coup ; 3° par *énervation* : ce procédé, qui consiste à plonger vivement une sorte de stylet dans l'articulation occipito-atloïdienne, est également à repousser, car il demande trop d'habileté et de célérité dans l'opération ; 4° par le *masque Bruneau*, inventé par Bruneau, maître boucher en gros de la Villette. L'appareil se compose d'une plaque en fer s'appliquant sur le milieu du front ; cette plaque est percée d'une ouverture cylindrique dans laquelle pénètre un boulon terminé en pointe ou en forme d'emporte-pièce. Il suffit d'un coup de maillet pour enfoncer le boulon dans la boîte crânienne. Il n'est pas, à notre avis, de moyen plus rapide et plus sûr pour tuer l'animal. On a proposé de substituer au boulon une cartouche avec balle conique ; ce système produit de graves désordres dans la tête et est en outre dangereux dans un abattoir public. L'électricité n'a également donné jusqu'à ce jour que de mauvais résultats ; 5° par *égorgement* : c'est l'abatage israélite ; il consiste à trancher la gorge de l'animal renversé et lié. Les veaux sont abattus de la manière suivante : on étend l'animal sur le « banchet » ; les membres sont ligotés, la tête seule reste libre ; on fait une entaille profonde au milieu de la gorge. Parfois, l'animal est attaché par une corde reliée à un treuil ; on le suspend la tête en bas et on l'égorge : c'est l'abatage par le *câble*.

---

(1) *Introduction of Leather Industries Laboratory Book on Analytical and experimental Methods*, par H. R. Procter, 1898.

Le cheval est généralement abattu soit en lui bandant les yeux et en l'assommant avec la masse, soit à l'aide d'un masque Bruneau spécial.

Les moutons sont égorgés par ouverture des artères carotides et des veines jugulaires. Pour produire une mort instantanée, on rompt parfois la moelle épinière en disloquant l'articulation occipito-atloïdienne ou bien en refoulant avec le « fusil » la moelle dans le canal rachidien.

Les porcs sont généralement saignés. Toutefois, sur l'avis du conseil d'hygiène publique et de salubrité de la Seine (11 mai 1888), le règlement de la charcuterie de Paris ordonne d'assommer l'animal avant de le saigner.

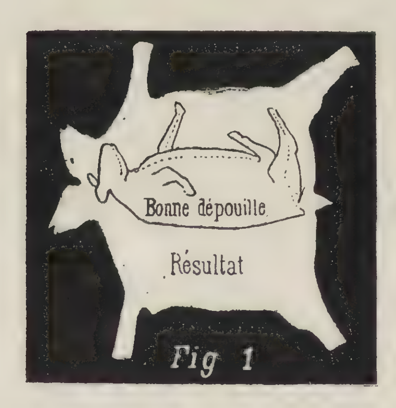
Dans les petits abattoirs de province et même dans certains abattoirs de grandes villes, comme Lyon et Toulouse, la masse est l'instrument le plus employé pour l'abat. En Italie, aux Etats-Unis, les bœufs sont également assommés. Paris et Bordeaux abattent à l'aide du masque Bruneau ; certaines villes, comme Saint-Etienne, qui avaient fait l'essai de cet appareil, sont revenus à l'usage de la masse, par esprit de routine sans doute.

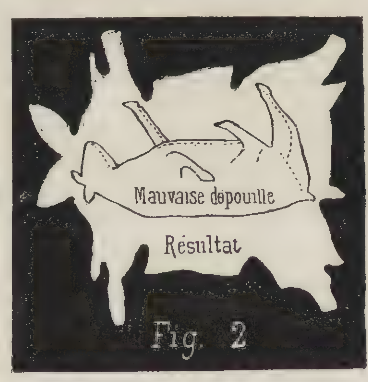
En Allemagne et dans tous les pays du Nord en général, les animaux sont égorgés, sauf dans les boucheries du Holstein et de Berlin où on laisse les têtes entières. En Espagne, on tue généralement le bétail par énervation. En Russie, et plus particulièrement en Pologne, les bouchers, pour la plupart juifs, égorgent les animaux; les bouchers des autres religions suivent cette coutume. En Angleterre, on abat au moyen du merlin.

Les animaux, une fois abattus, sont saignés ; on procède alors à *l'habillage* ou *dépouille*, opération qui consiste dans l'enlèvement méthodique de la peau. A cet effet, on pratique une ouverture dans la région du sternum et on y introduit une longue broche de fer courbe de manière à détacher la peau aussi loin que possible. On place ensuite la douille d'un gros soufflet [1] dans la fente primitive et on chasse de l'air dans le tissu cellulaire. Il se produit une distension progressive de la peau qui provoque un ballonnement général. On favorise le gonflement en frappant l'animal avec un bâton flexible. On fait une incision dans la peau en allant du trou pratiqué dans la région du sternum à l'anus en passant par le milieu du ventre. Les sabots ayant été enlevés, on fend les pattes dans leur milieu en allant rejoindre l'incision primitive à ses deux extrémités. On détache ensuite la peau des deux côtés du corps.

Nous empruntons à l'*Australian Leather Journal and Boot and Schoe Recorder* les figures 1 et 2 donnant les schémas d'une bonne et mauvaise dépouille.

Hoffmanns [2] représente ainsi la dépouille d'une peau (*fig.* 3).





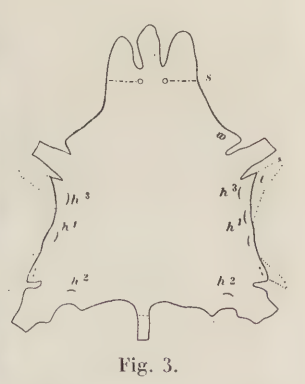


Fig. 3.

La ligne pointillée (......) montre une peau mal dépouillée. La ligne S indique au cou la coupe pratiquée par les bouchers israélites. Pour faciliter la dépouille, beaucoup de bouchers font, à certains endroits de la peau, des trous de façon à pouvoir opérer des tractions avec la main. Au Rhin, ces trous sont pratiqués aux extrémités des flancs (h^1). A Berlin, on les place plus volontiers entre les pattes de derrière et la culée (h^2). A Dresde, on les fait plus en avant dans la peau, et plus près des pattes de devant (h^3).

Dans presque tous les pays, on se sert d'un couteau pour dépouiller l'animal. Cet instrument, placé dans les mains d'un boucher maladroit, peut occasionner des dégâts aux peaux, connus sous le nom de *coutelures* ; parfois même le boucher peut trouer entièrement la peau. Les coutelures sont des incisions qui entament plus ou moins profondément la peau en produisant des cicatrices préjudiciables.

On recommande aux écorcheurs inexpérimentés, et notamment lorsque l'animal est maigre, de diriger le tranchant de la lame vers les muscles. M. Brion a inventé un couteau spécial pour dépouiller sans trous ni coutelures. C'est un couteau ordinaire à contre-lame descendant un peu plus bas que la lame. Le couteau Darso est basé sur le même principe. M. Newgass, directeur de l'abattoir de la *Fairbank*

(1) L'usage du soufflet est condamné depuis longtemps par les hygiénistes. D'après Gayot (*L'Agriculture* en 1862, Paris, 1863), l'insufflation répand et accumule dans les chairs les principes d'une dissolution très prochaine. Le Conseil d'hygiène publique et de salubrité de la Seine, à la suite d'une communication du Prof. Nocard, d'Alfort, faite le 17 février 1893, avait émis l'avis qu'il y avait lieu de mettre à l'étude la question du soufflage. M. le Préfet de police a bien voulu nous informer, en date du 3 novembre 1899, que l'étude de cette question n'a pas été reprise depuis la communication de M. Nocard, et qu'aucune mesure spéciale n'avait été édictée par son administration. A Paris l'usage du soufflet a disparu. En Angleterre et dans les abattoirs de Madrid l'emploi du soufflet est interdit.

(2) *Die Herstellung der lohgaren Leder*, Weimar, 1893.

Canning Company, a fait construire un couteau électrique qui se compose d'un arc formé par une petite lame de platine recouverte de chaque côté par des armatures isolantes mises en communication avec deux fils conducteurs d'un courant électrique. La lame portée à l'incandescence, est poussée entre la chair et la peau, dans tous les sens.

Dans certains pays, comme dans les pays du Nord — par exemple en Suède — on pousse la peau à la main, sans se servir de couteau.

A Paris, la dépouille est généralement bonne, surtout dans la partie de devant, pour donner à cette partie, la plus étroite de l'animal, le plus de largeur possible : avantage considérable pour la « peau sciée » destinée à être vendue au mètre carré. On laisse les pattes longues et les cornes. A Lyon, à Toulouse, on livre sans cornes, avec les pattes longues et les queues non vidées entièrement. A Bordeaux, on coupe les pattes, les queues sont vidées et les cornes enlevées.

En Allemagne, on livre avec cornes et crânes. Les peaux du Sud et de la Bavière sont d'une dépouille irréprochable. Le Nord, au contraire, donne des peaux en général mal dépouillées : celles de Berlin toutefois sont d'assez bonne dépouille. En Suède et Norwège, la dépouille est généralement excellente. En Russie et en particulier en Pologne, la dépouille est très défectueuse, à l'exception de celle des peaux de veaux ; la province donne surtout des peaux très coutelées.

En Italie, la dépouille est soigneusement faite ; on s'y plaint peu des coutelures. En Espagne, la dépouille est assez bonne ; il reste toutefois un peu de chair adhérente à la peau. En Angleterre, la dépouille est généralement meilleure dans les petites villes que dans les grandes ; cela tient à ce que, dans les grandes villes, les ouvriers sont surchargés de travail, tandis que, dans les petites villes, le temps ne leur fait pas défaut et le travail est mieux soigné. Aux Etats-Unis, le boucher, particulièrement celui de Chicago, est très habile à dépouiller.

Villon (1) a réuni dans un tableau le rendement des races de bœufs les plus connues en cuir, suif, viande, etc... Il résulte de tous ces chiffres pris dans la moyenne qu'un bœuf rend par 100 kilogrammes :

Viande (les 4 quartiers)	68	kilogrammes
Suif	8,9	»
Cuir	5,4	»
Issues, sang	7,4	»
Intestins, fecès, perte	10,3	»
	100,00 kilogrammes	

En général, le boucher estime que 100 kilogrammes du poids vif de l'animal donnent 55 à 60 kilogrammes de viande et 6 à 7 kilogrammes de peau.

Une vache donne en moyenne, d'après Villon :

Viande (sèche)	32	kilogrammes
Cuir	32	»
Os	50	»
Suif	32	

Un cheval un peu au-dessous de la moyenne donnerait :

Viande sèche	36	kilogrammes
Os	62	»
Cuir	36	»
Crins	5	»

Le rendement en peau des moutons et des chèvres varierait entre 6 et 8 % de leur poids vif.

Dans la plupart des pays, le poids des grosses peaux se marque par des incisions conventionnelles pratiquées à la queue. Toutefois, en Amérique et en Espagne, on ne marque pas les peaux de cette façon ; dans ce dernier pays, on paye la peau d'après le poids en viande de l'animal vidé et dépouillé. En Allemagne, chaque peau porte une marque à l'oreille avec un numéro que le marchand enregistre sur son livre en mettant en regard le poids frais ; à Berlin, le poids d'origine est indiqué sur la marque.

Les peaux sont classées d'après leur sorte, leur poids et leur conditionnement ; pour les peaux étrangères on tient compte aussi de la provenance. On les vend soit fraîches, soit salées, ou sèches ou salées-sèches.

Les peaux fraîches qui doivent subir le transport et celles que le tanneur ne veut pas soumettre immédiatement au tannage sont conservées soit par des substances antiseptiques qui préviennent leur décomposition, soit par le séchage. L'antiseptique le plus généralement employé est le sel. Le sel dont on fait usage de préférence est le gros sel marin ordinaire. Dans certaines villes, cependant, comme à Berlin, on sale avec du sel fin. On doit rejeter l'usage du sel gemme, parce qu'il renferme souvent des matières étrangères (oxydes de fer et de manganèse) qui sont nuisibles à la peau.

M. le Dr Haenlein (2) a étudié l'influence du sel sur les bactéries de putréfaction de la peau. Il trouva que le sel déjà en solution à 2 % nuisait au développement des bactéries. Mais, selon lui, une telle solution ne suffit pas pour détruire toutes les bactéries de putréfaction et l'antisepsie ne peut être complète qu'avec des solutions de plus forte concentration.

M. le Dr Pæssler (3), dans son étude sur « l'importance des microorganismes dans l'industrie du cuir » s'exprime ainsi au sujet de l'emploi du sel pour la conservation des peaux :

«........ Le sel n'est pas, il est vrai, capable de détruire complètement les microorganismes ; il ne

(1) *Traité pratique de la fabrication des cuirs et du travail des peaux.* Paris, 1889.
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, Suttgart, 1893, 288, 214.
(3) Conférence faite par le Dr Pæssler de Freiberg, le 4 avril 1899, à la Réunion du Syndicat général de l'industrie allemande du cuir, à Francfort-sur-Mein.

peut que les affaiblir à un tel point qu'aucune altération des substances ainsi traitées n'est à redouter, à la condition naturellement que le sel soit utilisé en quantité suffisante. En tannerie, le sel est principalement employé pour la conservation des peaux fraîches. Son action est ici, à proprement parler, double ; d'abord, le sel enlève à la peau une quantité importante d'eau qui s'écoule à l'état de saumure ; l'humidité de la peau étant ainsi diminuée, sa putrescibilité est par cela même réduite ; le sel, en même temps, porte atteinte à la vitalité des microorganismes et atténue ainsi la putréfaction ».

Comme dans certains pays (France, Italie, Autriche-Hongrie, Allemagne, etc.), le sel est soumis à des droits pour la consommation, on dénature celui destiné à l'industrie en y ajoutant des substances étrangères qui le rendent impropre aux usages domestiques. Une circulaire de la direction générale des douanes (27 mai 1882) prescrit la dénaturation du sel employé au salage des peaux au moyen de l'addition, par 100 kilogrammes de sel, soit de 10 kilogrammes de naphtaline brute essorée, soit de 2 kilogrammes de goudron de houille soit de 2,500 kil. de goudron de bois. Le décret du 7 juillet 1897 confirme cette réglementation, tout en laissant au négociant la faculté de choisir tout autre agent de dénaturation, à la condition que celui-ci soit agréé par le Ministre des Finances, après avis du Comité consultatif des Arts et Manufactures. Entre autres agents de dénaturation, on a proposé d'employer : le charbon en poudre, la poudre de savon, l'alun, l'oxyde de fer, le pétrole, l'acide carbolique, la poudre de tabac, la créosote, l'acide pyroligneux, l'huile de pin, de schiste, l'acide phénique, le sulfate de soude.

D'après Villon, on pourrait employer également le chlorure de baryum, le borax, le sulfate de magnésie, de zinc, l'azotate de soude, le sulfate d'ammoniaque, dans la proportion de 10 % du poids du sel.

En principe, en tannerie, on doit rejeter les substances qui ont un pouvoir tinctorial, telles que le bioxyde de manganèse, les poudres de charbon et de tabac, l'huile de poisson, l'oxyde de fer, etc... On ne doit pas faire usage non plus du noir de fumée, de l'acide carbolique. parce qu'ils contiennent toujours quelques parcelles de goudron et que le goudron tache les peaux. La dénaturation du sel par l'alun fait subir aux peaux un commencement de tannage et leur épilage devient difficile ; en outre, les cuirs ne gonflent plus en « basserie » et il peut se produire même, au cours du « plamage », une double décomposition entre l'alun et la chaux des pelains avec formation de sulfate de chaux qui donne un cuir nuancé après le tannage ; la poudre de savon a l'inconvénient, elle aussi, de tacher le cuir par suite de la formation de savons calcaires à la surface de la peau. L'acide phénique, recommandé par M. Müntz, à la dose de 400 grammes pour 100 kilos de sel, ne saurait être accepté par le gouvernement, comme agent de dénaturation, en raison même de la petite quantité employée, qu'un lavage dans une eau légèrement caustique peut facilement enlever.

« La dénaturation du sel par addition de 10 % de sulfate de soude cristallisé ne présente pas d'inconvénients. Comme le sulfate de soude sec peut absorber son poids d'eau en cristallisant, ce sel pourrait constituer une surcharge importante et il ne devrait être employé qu'à l'état cristallisé, d'autant plus que le sulfate de soude brut renferme souvent de l'acide sulfurique libre, qui exerce une action nuisible sur la peau (1). »

L'Ecole allemande de tannerie de Freiberg (Saxe) recommande l'emploi de l'acide carbolique pur, incolore à la dose de 1/4 % du poids du sel ; mais, à son avis, l'agent de dénaturation le plus inoffensif est sans contredit le pétrole mélangé au sel dans les mêmes proportions. C'est, du reste, le procédé uniquement employé en Allemagne.

Le Prof. Procter, de Leeds, estime que les substances les moins nuisibles sont : le sulfate de soude, de magnésie, ou la naphtaline.

En France, de tous les agents de dénaturation autorisés, le plus employé est la naphtaline. A notre avis, cet agent, à la dose indiquée par le Comité consultatif des Arts et Manufactures, n'a absolument aucune influence sur la qualité et le travail des peaux. En Italie, on dénature avec l'absinthe moulue mélangée au sel en petite quantité.

« Pour les peaux de bœufs et de vaches, il ya en France deux sortes de méthodes de salage : le salage en pile, qui se fait de différentes manières, et le salage en manchons ou paquets.

L'opération du salage se fait en étendant la peau sur le sol, la chair en dehors ; on laisse ou on enlève les cornes et le crâne, si l'on veut avoir ou vendre des cuirs salés avec ou sans cornes, ni crânes.

Les peaux sont bien étendues sans plis, et on saupoudre la chair aussi également que possible avec du sel marin dénaturé ou non. Selon la force du cuir, chaque peau reçoit de 6 à 8 kilogrammes de sel. On pourrait établir une base de 15 à 18 % du poids du cuir, mais cela dépend naturellement de son étendue. En hiver on sale moins fortement qu'en été.

Si l'on emploie du sel gemme, il faut une plus forte quantité.

S'il s'agit du salage en pile, chaque tête est repliée ainsi que chaque patte, puis on plie les ventres. On a soin de garnir la tête d'une plus forte quantité de sel.

La deuxième peau suit de la même manière, en ayant soin de mettre la tête à côté de la première, et ainsi de suite si on fait une pile ronde, de façon à obtenir une surface plane et régulière. Chaque pile peut être de 150 à 200 cuirs.

Le sel a pour effet de conserver les peaux, en éliminant l'eau et le sang, de les raffermir, d'empêcher l'échauffement et au besoin de l'arrêter s'il était commencé.

Pour obtenir un degré de salage convenable, on laisse les peaux en pile pendant trois semaines et elles peuvent alors être déclarées et vendues comme cuir salé loyal et marchand.

Dans ces conditions, la perte de poids normale sur le poids frais de boucherie peut être de 15 à 20 % pour les bœufs et de 12 à 16 % pour les vaches si les cornes ont été enlevées avant le salage.

---

(1) F. Jean. — *Industrie des cuirs et peaux.*

Si les cornes n'ont pas été enlevées, la perte de poids est moins forte, et est réduite du poids des cornes qui représente pour bœufs lourds 2,500 kil., pour bœufs légers et vaches 1 à 1,250 kil.

Si l'on fait une pile longue et carrée on opère de la même manière. La pile longue et carrée fait perdre moins de poids aux cuirs, en ce sens que la surface étant plus grande, elle est plus inégale ; il se forme des poches dans lesquelles l'eau et le sang vont se loger et y restent. Cette manière est moins favorable à l'acheteur et présente une différence de 3 % sur les chiffres de pertes que nous donnons pour le salage en pile ronde. On fait aussi des piles en pliant les cuirs en deux sur la longueur (pliage en portefeuille, poil en dehors), ce système fait que le sel n'opérant son action que sur la chair, il en résulte une perte de poids moins grande.

Le salage en manchon ou en paquet s'opère de la même manière, mais au lieu de mettre en pile on referme et ficèle immédiatement le cuir.

Ce salage en manchon est moins avantageux pour l'acheteur que les deux précédents, en ce sens qu'en pile, par suite de la pression résultant du poids de la pile, il se produit un égouttage plus complet que lorsque les cuirs sont en paquets. En effet, dans le salage en pile, les cuirs sont mis les uns sur les autres, poil sur chair, ce qui permet au sel de chasser l'eau aussi bien de la chair que du poil. C'est à l'acheteur à se rendre compte de l'humidité qui a pu rester encore dans le cuir ; il arrive souvent que les cuirs salés, de cette façon, perdent très peu de poids.

Nous ne parlerons que pour mémoire des cuirs que le vendeur laisse saumurer dans des bassins d'eau salée et qu'on retire au moment de l'expédition en leur mettant une poignée de sel avant de les mettre en paquets. Ce salage a pour résultat, au lieu de faire perdre du poids au cuir, de lui en faire plutôt regagner [1].... »

Toutefois, le mode de salage le plus usité en France est le salage à la pile. Dans les grands abattoirs de Chicago et Saint-Louis, les peaux sont étalées dans des caves mises en piles d'environ 20 pieds carrés et 5 à 6 pieds de haut, et on saupoudre abondamment de sel chaque peau. Après un séjour de quinze jours environ dans cet état, les peaux sont secouées et empaquetées. Cette méthode est également adoptée dans les grandes Saladeras de l'Amérique du Sud, telles que la *Liebig* à Fray-Bentos. Un procédé assez intéressant est appliqué à certaines peaux de petit bétail de l'Inde, connues dans le commerce sous le nom de « East Indian Kips ». Comme le sel est rare et cher dans certains districts, on emploie pour le salage une terre naturelle salée. On fait avec cette terre et de l'eau, une sorte de pâte dont on enrobe à plusieurs reprises le côté chair des Kips. Ces traitements sont appelés « plaster cures » parce que la terre, plus ou moins calcaire, est blanche, et que, séchée, elle a l'apparence d'un badigeon de lait de chaux ; elle augmente considérablement le poids de la peau. Il est plutôt singulier que ces terres contiennent à peine des traces de chlorure de sodium, mais principalement du sulfate de soude, un peu de carbonate de soude et d'oxyde ferrique. Ce dernier, étant insoluble, n'a aucun effet nuisible sur les peaux, si elles sont séchées rapidement et conservées sèches ; mais, si elles sont exposées à un air humide pendant un temps assez long, une partie de l'oxyde ferrique est converti en carbonate ferreux hydraté qui se dissout et produit des taches sur la peau [2]. »

Au salage, il convient de veiller à ce que toutes les parties de la peau soient suffisamment salées, sinon les parties qui n'auraient pas reçu assez de sel souffriraient d'un commencement de putréfaction ; ces traces de décomposition sont vulgairement, et bien à tort, désignées sous le nom de « taches de sel », ces taches ne provenant nullement, ainsi qu'on le croit en général, de la qualité du sel ; elles se traduisent par des marbrures plus ou moins foncées sur le cuir fini, particulièrement préjudiciables pour les cuirs teints. On a proposé de substituer au sel d'autres agents antiseptiques, prétendant que la grande quantité de sel nécessaire pour assurer la bonne conservation des peaux pouvait avoir une action nuisible, en raison même des impuretés qu'il contient. La Société des tanneurs de Bohême, en 1880, a adopté le salage des peaux par le sulfate de soude desséché et pulvérisé. Dans ce procédé, l'humidité de la peau est bien enlevée, mais l'eau reste combinée au sulfate de soude qui cristallise ; il ne se produit donc pas de saumure liquide, et la peau ne varie pas de poids comme dans le salage. On a proposé encore d'enduire le côté chair des peaux d'un mélange de 90 parties de glycérine et 10 parties d'acide phénique, d'employer l'acide acétique, l'acide phénique dilués ou leurs combinaisons avec d'autres substances, l'acide borique cristallisé, l'acide arsénique ou ses sels, des solutions de sulfate de chaux, un mélange d'acide carbonique et de glycérine (procédé recommandé par Davis), l'acide salicylique, l'acide carbolique, l'acide créosotique, la créoline, le lysol, le sublimé, la formaline, etc. etc. Ces agents agissent à l'égard des microorganismes de façon très différente ; ceux-ci sont principalement sensibles à l'action de la formaline, qui est, sans aucun doute, l'antiseptique le plus efficace que nous possédions ; mais M. le Dr Pæssler ne croit pas la formaline d'un emploi convenable pour la conservation des peaux, car sa propriété antiseptique est telle, que les peaux, soumises à son action, ébourreraient difficilement à « l'échauffe » ou au « plamage ». D'ailleurs la plupart des produits que nous venons d'énumérer sont d'un usage ou onéreux, ou difficile sinon dangereux. Nous devons mentionner encore le procédé conservateur et épilateur de Moret de Paris ; ce procédé consiste dans la préparation de deux liqueurs : la première obtenue en mélangeant une solution de potasse caustique et de réalgar, et la seconde en ajoutant à une solution de potasse, du salicylate de soude. On mélange ensuite ces deux liqueurs qu'on applique sur la peau avec une brosse ou un balai. Un autre liquide pour la conservation et l'épilage des peaux a été inventé par Rock : il se compose d'un mélange d'acide pyroligneux, d'aloès et d alun.

Le salage est surtout employé pour la conservation des grosses peaux ; pour les petites peaux, on emploie le séchage. Cependant, dans certains pays d'Europe (Russie, Pologne, Espagne, provinces de Poméranie et de Silésie...) le séchage est le seul mode de conservation de toutes sortes de peaux.

(1) *Halle aux cuirs*, du 2 mai 1897.
(2) *Cantor Lectures' on Leather Manufacture*, par H. R. Procter, London, 1899.

L'efficacité du séchage dépend de ce fait que les bactéries de putréfaction sont privées de l'humidité nécessaire à leur vitalité. Pour que l'opération soit effective, il faut qu'elle soit complète. Le meilleur séchage est celui qui n'est pas fait à trop haute température. Que les peaux soient salées ou séchées, il est nécessaire de prendre certaines précautions pour éviter une putréfaction ultérieure ; c'est ainsi qu'on doit soigneusement débarrasser la peau du sang et du fumier adhérents,ces deux matières étant très putrescibles. Le Dr Pæssler conseille de laver les peaux avant leur conservation dans une eau contenant quelque antiseptique. « Ce procédé, dit-il, qui n'entraînerait pas un grand surcroit de dépense, contribuerait à rendre les pcaux en meillenr état ; comme agent antiseptique, on emploierait l'acide carbolique, la créoline ou le lysol. »

Le bon ou le mauvais conditionnement d'une peau dépend dc la bonne ou mauvaise conduite des diverses opérations que nous venons d'étudier, mais ce terme de « conditionnement » s'entend aussi de la condition, de la nature elle-même de la peau, c'est-à-dire de son épaisseur, de son étendue, de sa texture, de son aspect primitif. De là, le classement des peaux qui peut être fait en peaux : *rondes, plates, creuses* et *irrégulières*.

On entend par peau *ronde*, une peau d'égale épaisseur dans toutes ses parties et pouvant fournir un cuir également plein ; son étendue importe peu.

On nomme *plate*, une peau chez laquelle l'épaisseur diminue du dos vers les flancs et les extrémités de façon progressive.

On désigne par *creuse*, une peau mince partout, principalement au cou et dans les flancs.

Enfin, une peau *irrégulière* est celle dont l'épaisseur varie selon les parties, sans aucune transition ; les peaux irrégulières sont celles généralement provenant d'animaux âgés et de bœufs de labour. La partie du dos se trouve amincie sur une grande étendue, tandis que les côtés sont d'une épaisseur anormale. Cette sorte est peu convenable pour le tanneur, les flancs ne donnant, à cause de leur épaisseur, qu'un cuir lâche et spongieux.

La peau des animaux femelles est en général plus fine, plus compacte, plus résistante. La peau de génisse donne surtout un cuir ferme à fleur très fine, mais la qualité se perd si la vache vêle souvent ; la partie dn ventre s'amincit et la peau devient irrégulière. Les peaux de bœufs sont plus régulières que les peaux de taureaux ; chez ces derniers, la peau devient d'autant plus mauvaise que l'animal vieillit ; le dos s'amincit tandis que le cou et les flancs deviennent plus denses, et le cuir obtenu sera creux et inégal d'épaisseur.

La nutrition a une influence directe sur la nature de la peau. Ainsi, durant l'époque où les veaux se nourrissent de lait exclusivement, la condition de la peau est la meilleure ; aussitôt que l'animal commence à se nourrir de substances solides, la peau perd de sa valeur et sa structure devient grossière. Les peaux des animaux vivant dans les pâturages sont toujours meilleures que celles des animaux séjournant à l'étable ; c'est pour cela que les peaux provenant des régions montagneuses, où l'on pratique le pâturage, sont en général de meilleure nature que les peaux provenant des régions de plaines. Le fourrage vert, les herbes de prairies, le trèfle, influent très favorablement sur le développement de la peau, tandis que trop de racines de raves, de pommes de terre, de déchets de sucrerie et de brasserie, nuisent à ce développement. De façon générale toute nutrition qui occasionne une forte production de viande ou de graisse est toujours au détriment de la peau.

Le climat a aussi une influence sur le conditionnement de la peau ; c'est ainsi qu'un climat frais et humide est favorable, tandis que la sécheresse et la forte chaleur sont nuisibles. Ceci nous explique pourquoi les contrées chaudes du sud et sud-ouest de l'Europe fournissent une peau à structure lâche : par exemple, la Turquie, la Roumanie l'Italie et certaines régions de la Hongrie. La presque totalité de l'Autriche, notamment la Bohême, la Styrie et le Tyrol fournissent de bonnes peaux. L'Espagne — particulièrement le nord — la France (Limousin, Auvergne, Guyenne Gascogne, Béarn), l'Allemagne (Bavière, Thuringe, Harz, Alsace, Saxe) donnent de superbes peaux. En Angleterre, les peaux provenant des montagnes d'Ecosse sont d'une excellente sorte. Le nord de l'Allemagne, et les pays nord-est, comme la Russie, fournissent à peu d'exceptions, des peaux médiocres. Les meilleures peaux de bœuf d'Europe sont celles provenant de Suisse.

De nos jours, où l'importation des peaux étrangères a pris une extension considérable, il nous paraît intéressant d'insister aussi sur le conditionnement des principales sortes importées. A cet effet nous classerons les peaux étrangères en 4 groupes : 1° groupe américain ; 2° groupe asiatique ; 3° groupe africain et 4° groupe australien.

Les peaux exotiques nous arrivent sèches, salées ou salées-sèches. Leur conditionnement laisse souvent beaucoup à désirer par suite d'un mauvais abat, d'une conservation défectueuse, et surtout en raison des tares bien connues sous le nom de *marques de feu*. Le propriétaire d'un troupeau a l'habitude de marquer ses animaux par un signe distinctif au fer rouge sur la peau. Comme le changement de propriétaire entraîne une nouvelle marque, il peut arriver que des peaux soient totalement détériorées. Ces dommages sont si préjudiciables, que la Chambre de Commerce d'Anvers, en mars 1899, a fait une demande aux Chambres Syndicales de Buenos-Ayres et de Montevideo dans lé but de réglementer l'application des marques de feu sur certaines parties de l'animal. Le 16 juillet 1899, une semblable démarche a été faite par la Chambre de Commerce de Rouen auprès du ministre des travaux publics de la République de l'Uruguay. En Australie, une loi a été promulguée, obligeant le propriétaire à faire l'application des marques de feu de la manière suivante :

1re marque sur la joue droite ;
2e marque sur la joue gauche ;
3e marque à la naissance de l'épaule droite ;
4e marque à la naissance de l'épaule gauche

sans que la grandeur de la marque puisse dépasser 3 pouces ni être moindre que 3/4 de pouce. Villon (1889) rapporte qu'on a évalué à 12 millions de dollars les pertes causées annuellement par le mar-

quage au fer rouge. Il est clair que l'on ne peut qu'évaluer approximativement cette perte pécuniaire, mais il est établi par une autorité coloniale que, depuis six ans, le dommage causé aux peaux par la marque, en Australie seulement, a atteint le chiffre total de 250 000£. D'autre part, M. Kennon, Président de l'Association des tanneurs de Melbourne, estime que certaines peaux auraient une plus-value de 2 à 3 sh. par peau, si l'on écartait la marque de feu. Enfin *l'Australian Leather Journal and Boot and Schoe Recorder* (novembre 1899), évalue le dommage causé aux peaux de la Nouvelle Galles du sud par cette marque, à 5 sh. par peau. On s'est préoccupé de trouver un meilleur procédé de marquage et nous ne voyons pas pourquoi tous les pays n'adopteraient pas la méthode généralement en usage dans l'Amérique du nord, qui consiste à percer l'oreille de l'animal et y attacher une sorte de boucle d'oreille en métal portant le nom du propriétaire et le numéro de l'animal. On pourrait encore placer la marque sur les cornes.

1° *Groupe Américain.* — Les meilleures peaux américaines viennent des Etats de la Plata, c'est-à-dire de l'Argentine, du Paraguay et de l'Uruguay. Les principales sortes sont : les *mataderos*, les *saladeros*, et les *campos*. Les *mataderos* sont les peaux des animaux abattus dans les abattoirs. Elles parviennent au commerce, salées ou sèches, mais plus souvent salées que sèches ; ce sont les mieux dépouillées de toutes les peaux étrangères ; le salage ou le séchage est soigneusement fait. Les *saladeros* sont les peaux d'animaux abattus dans les grands établissements de fabrication de conserves de viande et de suif. Elles n'arrivent qu'à l'état salé, et leur dépouille et leur conservation sont aussi soigneusement faites que celles des *mataderos*.

Les *campos* proviennent d'animaux abattus dans toutes les contrées pour les besoins de la population. Ce sont des peaux de moindre valeur ; la dépouille en est moins soignée ; elles parviennent au commerce sèches,et le séchage est primitif et défectueux. Les *mataderos* secs se distinguent des *campos* par leur conditionnement régulier, l'aspect clair et sain de leurs chairs.

A l'exception des peaux de Rio-Grande, les peaux brésiliennes sont de qualité inférieure à celle des Etats de la Plata. La peau Brésilienne est généralement grande, plate, irrégulière, mince au cou, fréquemment coutelée et trouée. Elle nous arrive soit sèche soit salée, et on la désigne le glus généralement du nom du port d'exportation ou du nom de la province d'où elle provient : cette désignation, d'ailleurs, ne donne aucune garantie d'exactitude quant à la provenance.

Nous signalerons ce fait que l'Amérique du nord ne joue pas, pour l'exportation des peaux, le même rôle important que joue l'Amérique du sud.

2° *Groupe Asiatique.* — Parmi les peaux provenant d'Asie, les *East Indian Kips* jouent le principal rôle. Elles émanent des races de petits bœufs de l'Est indien, des zébus, et servent surtout à la fabrication du cuir à empeigne. On distingue trois sortes de kips : 1° les kips à l'arsenic ; 2° les kips chargées ; 3° les kips séchées.

Les kips à l'arsenic sont en général de plus grande valeur que les kips chargées ; elles sont séchées et, pour assurer une meilleure conservation, traitées avec une solution d'arsenic ; cette sorte donne un très fort rendement en « tripe ». Les kips chargées sont séchées et enduites sur chair, comme nous l'avons déjà vu, d'une terre spéciale. Les meilleures sortes n'ont qu'une très faible charge de terre, tandis que chez les sortes inférieures, cette charge augmente parfois le poids de la peau de 50 °/₀ et peut cacher en outre ses défauts. Relativement à la qualité des kips, on distingue les peaux provenant d'animaux *morts* ou *abattus*. Les premières de moindre valeur, sont désignées sous le nom de « slaughtered » (slg, ou sld, ou sgld). Par peaux « commissariat » « prima » ou « patent slaughtered », on désigne les peaux abattues dans les abattoirs ; ce sont les meilleures parmi les « slaughtered ». On nomme « dead » les peaux des animaux morts ; les meilleures sont les « rejection ».

Les peaux des Iles de la Sonde, principalement celles de Java, surpassent comme texture serrée et comme finesse de fleur la plupart des bonnes peaux de l'Inde Anglaise. Elles se distinguent par un conditionnement régulier, une excellente conservation, parviennent au commerce toujours séchées et quelquefois aussi traitées à l'arsenic ; elles offrent une chair propre, peu de coutelures et seulement de légères marques de feu.

L'Inde Anglaise, les Iles de la Sonde et l'Indo-Chine fournissent encore des peaux sèches de buffles ; ces peaux, d'un conditionnement irrégulier, ont généralement souffert au cours du séchage. Pour assurer une meilleure conservation, les sortes les plus recherchées sont *écharnées* avant séchage les peaux sont alors transparentes et on les nomme *transparent buffles*.

L'importation des peaux de Chine et du Japon prend chaque jour une plus grande importance. Les peaux y sont toujours bien conservées ; elles nous arrivent sèches ou salées.

3° *Groupe Africain.* — L'Afrique fournit une assez grande quantité de peaux, dont la qualité est très variable. Les meilleures sortes sont celles du Cap, qui nous parviennent sèches ou salées. Les autres contrées de l'Afrique fournissent, en raison de la dépouille et de la conservation, des peaux très inférieures. Elles sont pour la plupart très irrégulières et marquées de feu.

4° *Groupe Australien.* — La peau d'Australie se rapproche comme conditionnement et qualité de la peau de l'Amérique du sud ; elle parvient toujours au commerce à l'état salé. Les peaux légères (15 kilogrammes poids salé) sont dénommées « kips », comme les peaux légères d'Afrique (1).

Nous venons de passer en revue le conditionnement des diverses sortes de peaux les plus employées en tannerie. D'autres facteurs influent encore sur ce conditionnement. Nous avons déjà parlé des marques de feu, des coutelures et des trous, dus à la maladresse du boucher dans la dépouille de l'animal. Une peau perd d'autant plus de sa valeur que les coûtelures sont plus profondes et abondantes, que les trous sont nombreux et situés vers les flancs ou le milieu de la peau. La non-valeur de telles peaux est un différend qui se tranche entre le boucher et le tanneur ou le commissionnaire. Pour en-

(1) Pour cette étude du conditionnement des Peaux, nous nous sommes inspirés du Cours si complet et si intéressant sur *La Peau* professé à la Deutsche Gerberschule de Freiberg (Saxe) par M. le Dr Ph. Haenlein.

courager le boucher à surveiller la dépouille, il est de coutume, dans certains abattoirs, d'attribuer une prime pour chaque peau livrée sans défauts ; dans d'autres, comme à Toulouse, un inspecteur réfactionne de 10 % environ les peaux endommagées, et cette réfaction est supportée par le boucher. Il existe en Angleterre, notamment à Glasgow, Newcastle, Edimbourg, des Sociétés pour la surveillance des abattoirs et le classement des peaux suivant leur conditionnement, qui donnent d'excellents résultats. Les piqûres de « taon » dues à l'action d'un diptère, l'*Hypodermà bovis*, occasionne à la peau des animaux des dégâts très souvent préjudiciables. L'hématopote, le stomoxe, l'hippobosque, les simulies agissent à la manière des taons pour tourmenter continuellement les animaux et produire quelque dommage sur leur peau. Les astres et les ricins causent aussi beaucoup de dommage à la peau, d'après Villon.

De graves et profondes éraflures à la peau sont causées par l'emploi de l'*aiguillon*. Enfin les maladies de peau chez les animaux laissent souvent des cicatrices plus ou moins larges qui déprécient notablement le cuir fini (1).

Nous ne saurions terminer ces notions préliminaires sur l'industrie du cuir — dont la connaissance est, comme on le voit, si essentielle pour le tanneur — sans signaler les abus et les fraudes qui existent — comme dans tout commerce — dans le commerce des peaux.

Nous avons vu que le poids de la peau fraîche est marqué le plus souvent à la queue par des incisions conventionnelles. Il est facile à des bouchers peu scrupuleux de faire une ou plusieurs incisions de plus et d'augmenter ainsi le poids de la peau. Comme le tanneur, bien qu'achetant au poids frais, reçoit le plus généralement les peaux salées et débarrassées des cornes, crânes, queues, émouchets, etc., et que les limites, admises pour normales, de déchet du poids frais au poids salé sont assez larges, cette fraude est difficilement reconnaissable à la réception.

Normalement, une peau contient toujours une certaine proportion d'humidité et de matières étrangères, telles que crotte, viande adhérente, etc. . La fraude existe quand il y a excès soit d'humidité, soit de ces matières étrangères. La surcharge en crotte est surtout de grande importance pour le tanneur. Certains bouchers ne craignent pas, en effet, de faire coucher dans la fange les animaux avant de les abattre, ou même d'y faire traîner les peaux après la dépouille. Dans certaines villes, on débarrasse, avant de les livrer, les peaux de la crotte sur le « chevalet ». Le tanneur aurait tout intérêt à exiger que cette pratique se généralisât.

Au salage, même par le procédé à la pile, on peut augmenter frauduleusement le poids des peaux en les surchargeant de sel. Nous avons vu, d'autre part, que le procédé de salage *à la cuve* constitue en lui-même une fraude, à plus forte raison si l'on ajoute à la saumure, dans laquelle on laisse séjourner les peaux, des matières plombantes telles que sulfate de zinc, de magnésie, d'ammoniaque, chlorure de baryum, substances terreuses, glucose, huiles lourdes, silicate de potasse, hyposulfite de plomb. Certains mêmes augmentent la proportion en eau des peaux, en les gonflant avec des solutions faiblement acides.

Une fraude très courante, et le plus souvent inaperçue, consiste à saupoudrer la peau, du côté des poils, de sable fin, de brique pilée ou de substances terreuses finement pulvérisées.

L'expérience est le guide le plus sûr dans la recherche de ces diverses fraudes. Cependant M. F. Jean (2) a indiqué les moyens suivants pour l'essai des peaux sèches et salées :

Essai des peaux sèches — « On détermine l'humidité en desséchant à l'étuve 50 à 100 grammes de morceaux de peau placés dans une capsule plate ; on dessèche d'abord à une température d'environ 80° et l'on termine la dessiccation à 110° jusqu'à poids constant. La peau en poil sèche de fond ne doit pas fournir plus de 8 à 8,5 % d'humidité. Pour rechercher les matières salines, on incinère dans une capsule de platine tarée 10 à 20 grammes de peau et pour faciliter la combustion du charbon, on humecte le résidu avec une solution concentrée de nitrate d'ammoniaque, on chauffe au rouge et l'on renouvelle les calcinations en présence du nitrate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'on obtienne des cendres blanches. La peau en poil sèche de fond ne doit laisser qu'environ 0,8 de cendres ; si le taux des cendres est plus élevé, il y a lieu de procéder à l'analyse des cendres ; à cet effet, on les reprend par l'eau chaude et en opérant par décantation on sépare les matière insolubles que l'on pèse après les avoir calcinées. Dans la partie soluble, il y a lieu de rechercher les chlorures de baryum, de sodium, de magnésium, le sulfate de soude. Si la solution a une réaction alcaline, on cherchera par un essai spécial les nitrates. La peau en poil pouvant avoir subi une surcharge par l'introduction de matières organiques solubles dans l'eau ou de sels ammoniacaux, on fait macérer dans l'eau distillée 25 grammes de peau coupée en lanières minces, on change l'eau de macération et l'on fait un volume de 250 centimètres cubes de toutes les solutions. On évapore, dans une capsule tarée, 25 centimètres cubes des eaux de macération, on sèche le résidu au bain-marie et l'on pèse l'extrait ; on a ainsi le poids des matières solubles dans l'eau et, en retranchant le poids des cendres on obtient la teneur en matières organiques et volatiles. La recherche qualitative des nitrates se fait sur une partie des eaux de macération, au moyen du sulfate de diphénylamine qui donne une coloration bleu intense en présence des nitrates. Pour constater la présence des sels ammoniacaux, on fait bouillir l'eau de macération additionnée de magnésie calcinée et l'on constate la présence d'ammoniaque par l'odeur et la réaction des vapeurs sur le papier de tournesol rougi ».

Essai des peaux salées. — « Pour se rendre compte du déchet que fournira une peau, après dessalage, on prélève, sur différentes parties de la peau salée, 50 ou 100 grammes de matière, que l'on fait macérer dans l'eau distillée ; on renouvelle les eaux de macération de façon à enlever toutes les matières solubles et terreuses, on les passe sur un filtre taré que l'on sèche à 120° pour connaître le poids des

(1) Nous présenterons au IVe Congrès International de Chimie appliquée une étude plus documentée de ces diverses questions.

(2) F. Jean. — Industrie des cuirs et peaux.

matières insolubles dans l'eau. Les eaux de filtration sont amenées au volume de 500 centimètres cubes ou d'un litre et bien mélangées.

« On en évapore dans une capsule en platine 25 ou 50 centimètres cubes, on sèche le résidu à 110° et on le pèse ; on a ainsi le poids des matières solubles que l'on rapporte à 100 grammes de peau ; on calcine le résidu et l'on a par différence les matières organiques passées en solution (coriine, sang). A l'aide d'une solution décime d'argent et du chromate de potasse, on détermine sur 5 centimètres cubes des eaux de filtration le chlorure de sodium, dont le poids doit être très voisin du résidu au rouge, si la peau a été salée au sel pur ou faiblement dénaturé. Dans le cas où la peau aurait reçu des substances plombantes, on peut reconnaître l'addition du chlorure de baryum par l'abondant précipité que produira l'acide sulfurique ajouté dans les eaux de filtration. Si ces eaux précipitent notablement par une solution de chlorure de baryum, on pourra rechercher le sulfate de soude, d'ammoniaque, de magnésie, de zinc. La présence d'un sel de zinc serait décelée par la coloration jaune à chaud, puis blanche du résidu calciné ; la magnésie, par précipitation au moyen du phosphate de soude en présence d'un excès de citrate d'ammoniaque ; l'ammoniaque par ébullition avec de la magnésie calcinée. Pour rechercher le glucose, on additionne la liqueur filtrée d'un léger excès d'acétate neutre de plomb ; on précipite l'excès de plomb par le sulfate de soude et l'on essaie le liquide filtré par la liqueur de Fehling. En traitant la peau salée par l'éther sulfurique, on séparera la créosote, l'acide phénique, la naphtaline, qui ont pu être employés pour dénaturer le sel. La présence du savon sera décelée en faisant bouillir l'eau de filtration avec un peu d'acide sulfurique qui mettra en liberté les acides gras ; ceux-ci formeront à la surface du liquide une couche graisseuse. Pour compléter l'essai des peaux salées, on peut déterminer l'humidité en desséchant à 110° 10 grammes de peau ».

Les nombreux dosages d'eau que nous avons faits sur des échantillons de peaux de diverses provenances nous ont donné une teneur moyenne en humidité de 45,87 °/₀ de la peau salée.

Ces méthodes d'essais ne sauraient donner de résultats vraiment pratiques, et nous sommes en cela d'accord avec M. F. Jean, car il faudrait pouvoir opérer sur un grand nombre d'échantillons prélevés sur diverses parties de la peau à essayer, ce qui entraînerait une trop grande détérioration de la peau même. Nous verrons par la suite que le meilleur moyen de contrôler un loyal conditionnement des peaux consiste uniquement à surveiller, à savoir interpréter et comparer les « rendements en tripe » de ces peaux.

II

La peau, telle qu'elle arrive au tanneur, est formée de tissu sous-cutané, du derme et de l'épiderme avec ses dérivés : glandes, poils, onglons, etc.

Nous ne reprendrons pas ici, après tant d'autres, l'étude de ces divers éléments ; nous nous bornerons à étudier la composition histologique et chimique du seul élément essentiel pour la transformation de la peau en cuir, c'est-à-dire, du derme. La connaissance intime de cet élément est, à notre avis, indispensable pour bien comprendre les diverses opérations de la tannerie.

Le derme est une formation conjonctive destinée à soutenir l'épiderme et à loger ses dérivés. Au point de vue de sa structure histologique, le derme est un tissu conjonctif de la variété du tissu conjonctif condensé. Cette variété présente, avec le tissu conjonctif lâche, la différence qu'il y a, selon l'expression du professeur Lefert, entre de la paille jetée au hasard et de la paille tassée. Les éléments histologiques sont les mêmes, disposés sans ordre, mais cependant condensés et parallèles à la superficie. Nous étudierons donc le tissu conjonctif lâche.

Structure. — Le tissu conjonctif est formé de trois éléments caractéristiques que nous allons étudier en détail :

1° Les cellules conjonctives ; 2° les faisceaux conjonctifs ; 3° les fibres élastiques.

1° *Cellules conjonctives.* — Les cellules du tissu conjonctif se présentent sous plusieurs aspects :

a) Cellules fixes. — Elles sont caractérisées par des prolongements plus ou moins volumineux, membraniformes, qui s'anastomosent. Les membranes d'enveloppe n'existent plus dans ces cellules qui sont toujours accolées aux fibres conjonctives.

b) Cellules migratrices. — Leur forme arrondie, l'absence de prolongements, leur dimension les font distinguer facilement des autres cellules.

c) Clasmatocytes. — On les nomme encore cellules à fragments. Ce sont des cellules dont les dimensions colossales caractéristiques, sont dues à la longueur de leurs arborisations. Ces cellules très nombreuses, dont chaque prolongement reste isolé, présentent sur certaines parties des épaississements séparés par des filaments très minces.

2° *Faisceaux conjonctifs.* — Ce sont des cordons de diamètre variable, de longueur indéterminée, qui ne s'anastomosent ni ne bifurquent jamais. Lorsque ces cordons ne sont pas tendus, ils offrent des ondulations ; ils paraissent aussi striés suivant leur longueur et cet aspect provient de ce qu'ils sont formés de fibrilles extrêmement fines, intimement unies entre elles. Par la dissociation, on arrive facilement à séparer ces fibrilles, par exemple, au moyen d'un réactif chimique, comme l'acide picrique, qui dissout le ciment qui les unit.

Certains réactifs, comme l'acide acétique, gonflent les faisceaux et les rendent transparents, mais il n'y a pas là dissolution, car, si l'on neutralise l'acide, ils reprennent leur aspect primitif. Ce gonflement, il faut le constater, ne se produit pas partout d'une façon égale ; de place en place, on trouve des étranglements annulaires résultant d'épaississements circulaires d'une membrane d'enveloppe. Le picro-carmin colore les faisceaux en rouge, ainsi que l'éosine.

3° *Fibres élastiques.* — Elles se présentent sous la forme de fibres cylindriques, à contours nets et parallèles, qui se ramifient et s'anastomosent en gardant toujours une direction rectiligne. Leur aspect est homogène et leur couleur naturelle est jaune paille. Sous l'action de l'acide osmique, il apparaît, au sein des fibres, des granulations très réfringentes, ce qui montre que les fibres élastiques sont formées

de petits grains réfringents ovalaires, noyés dans une substance homogène qui les unit (Ranvier). Les fibres élastiques se colorent en jaune par le picro-carminate, en rouge par l'éosine ; le carmin est sans action sur elles.

Développement du tissu conjonctif. — La question du développement des fibres du tissu conjonctif a été fort discutée par les anatomistes. Elle présente, comme nous le verrons par la suite, quelque intérêt pour nous. Nous réunirons en deux groupes les théories émises à ce sujet.

1er *Groupe.* — Théorie de Schwan : il admet qu'une cellule conjonctive s'allonge, s'étire, se décompose en fibrilles, perd son noyau et devient faisceau conjonctif. Henle se range à cette hypothèse : il prétend que chaque cellule donne naissance à un faisceau conjonctif, mais, selon lui, le noyau persiste et engendre les fibres élastiques. Lebert et Robin sont de l'avis de Schwan.

2e *Groupe.* — C'est l'hypothèse soutenue par Wirchow, Gerlach, Kolliker, Ranvier, Renaut et la plupart des histologistes modernes : les faisceaux conjonctifs et les fibres élastiques dérivent de la substance intercellulaire et se développent aux dépens de cette substance, dont ils représentent une sorte de différenciation La substance fondamentale se précipite pour former les faisceaux et les fibres, et se précipite en quelque sorte dans un moule formé par les cellules. Les cellules n'ont donc qu'une part indirecte dans la formation des faisceaux et des fibres. Les fibres élastiques naissent sous forme de granulations placées bout à bout, qui se soudent ensuite pour former les fibres elles-mêmes.

Principes chimiques constituants du tissu conjonctif. — Le tissu conjonctif se compose de quatre groupes de substances séparées d'ailleurs par le procédé d'analyse de Rollet (1) et correspondant aux quatre espèces d'éléments histologiques qui le constituent :

1° *Des matières albuminoïdes*, provenant du liquide intra-cellulaire.

2° *Une matière collagène*, analogue à l'osséine, appelée Géline pas Gannal, qui constitue les fibrilles conjonctives proprement dites.

3° *Une matière mucilagineuse* qui paraît identique à la mucine ; elle forme la substance unissante des fibrilles.

4° *La substance élastique ou Elastine.*

M. Müntz a signalé récemment l'existence dans le tissu conjonctif d'une cinquième substance. Cette matière spéciale constitue un résidu friable conservant la forme du tissu primitif quand on a épuisé ce tissu par l'eau bouillante. Cette substance, non gélatinisable, se nomme *conjonctine*. Le tissu conjonctif renferme de 57 à 73 °/0 d'eau.

Voici l'analyse du derme d'après Wienholt :

Eau	575,0
Matières solides	425,0
Matière organique insoluble	325,3
Albumine	15,4
Extrait alcoolique	8,3
Extrait aqueux	76,0

Il est à regretter que cette analyse ne mentionne pas la quantité de matière collagène que renferme le derme.

Voici, d'autre part, la composition centésimale du derme purifié de diverses sortes de peaux, d'après différents auteurs :

	C.	H.	Az.	O.	S.
Stohmam et Langbein (bœuf)	49,9	5,8	18,0	26,0	0,3
Von Schrœder et Pæssler (veau, cheval, chameau, cochon)	50,2	6,4	17,8	25,4	
» » (rhinocéros, chèvre, daim)	50,3	6,4	17,4	25,9	
» » (mouton et chien)	50,2	6,5	17,0	36,3	
» » (chat)	51,1	6,5	17,1	25,3	

M. Müntz a trouvé pour la peau de bœuf :

Carbone	51,43
Hydrogène	6,64
Azote	18,16
Oxygène	23,06
Matières minérales	0,17

Les matières minérales sont composées de :

Silice soluble dans HCl	0,066
Sulfate de chaux, 0,624 = chaux	0,2568
Pyrophosphate de magnésie 0,228, d'où acide phosphorique	0,144
Oxyde de fer et alumine	0,158
Oxyde de manganèse	non dosé
Chlorures alcalins	0,204

L'analyse immédiate donne, d'après M. Müntz (2) :

Tissu cellulaire résistant à l'eau bouillante	3,080
Matière grasse	1,058
Matières minérales	0,467
Matière animale transformée en gélatine	95,395
	100,00

(1) Rollet-Wiener. — *Acad. Sitzungsberichte*, t. XXX, p. 43, et t. XXXIV, pag. 308.
(2) *Comptes Rendus de l'Académie des sciences*, 20 décembre 1869.

Etude des éléments constituants du tissu conjonctif. — 1° *Matière des fibrilles conjonctives.* — Cette matière est transparente et d'aspect identique à l'osséine ; elle est insoluble dans l'eau froide qui la gonfle ; son volume augmente considérablement dans les solutions acides ou alcalines très étendues, qui la transforment lentement en produits solubles. La géline gonflée par l'eau se crispe au contact de l'alcool et de l'éther. La digestion à 120°, dans une marmite de Papin, la transforme rapidement en gélatine identique à celle que donne l'osséine dans les mêmes conditions ; cette propriété montre clairement la similitude de composition de la géline et de l'osséine. La coction prolongée avec l'eau donne les mêmes résultats. Gannal (1) prétend qu'il y a un terme intermédiaire entre la géline et la gélatine, la *géléine*, qui prendrait naissance par l'ébullition du tissu dermique avec de l'eau pendant 20 minutes à une heure. La géléine est soluble dans l'eau bouillante ; elle donne par refroidissement une gelée tremblotante, putrescible, sans cohérence. Une ébullition prolongée la transforme en gélatine, dont la gelée se différencie de celle de la géléine en ce qu'elle est cohérente et se recouvre seulement de moisissures à l'air sans se putréfier. La gélatine est un isomère soluble, ou mieux un produit d'hydratation soit de l'osséine, soit de la géline. Elle a à peu près la même composition que l'osséine ; on y trouve seulement moins de soufre. Voici, d'une part, la composition de l'osséine et, d'autre part, différentes analyses de gélatine. On pourra rapprocher les unes et les autres du tableau d'analyses de divers dermes que nous avons données.

Osséine de boeuf

C	50,1
H	7,1
Az.	18,5
O et S	24,4

Gélatine

	C.	H.	Az.	O.
Mulder	50,1	6,6	18,3	25,0
Frémy	50,0	6,5	17,5	26,0
Schützenberger	50,0	6,7	18,3	25,0
Chittendon et Solly	49,4	6,8	18,0	25,1

Le Dr Th. Körner (2) appelle *glutine* la matière des fibrilles conjonctives ; il en donne la composition suivante :

C	50,09
H	6,67
Az	18,12
S	0,57
O	24,55

La matière des fibrilles s'unit avec une très grande avidité aux tanins dont elle prive rapidement et complètement les liqueurs aqueuses, formant avec eux des combinaisons insolubles et imputrescibles. Elle ne donne pas de glycose par une ébullition prolongée avec l'eau acidifiée. Elle doit être rangée dans la grande famille des *matières collagènes*. Nous croyons intéressant de dire un mot des propriétés générales caractéristiques de ces matières.

Les matières collagènes sont des principes protéiques insolubles du groupe *albuminoïde*, qui, par une longue ébullition à 100° ou plus rapidement à 120°, avec l'eau, se transforment en produits solubles : gélatine, chondromucoïde, etc. Ces produits ne sont pas précipités, du moins à chaud, par les sels métalliques, à l'exception du sublimé. Le ferrocyanure de potassium en solution acétique ne les précipite pas non plus. Les matières collagènes sont digestibles, ne donnent pas de tyrosine parmi les produits de leur dédoublement ; elles ne rougissent pas le réactif de Millon et ne donnent pas de réaction xanthoprotéique : elles donnent, par hydratation, de la leucine et du glycocolle.

Les matières collagènes sont beaucoup moins complexes que les corps albuminiques. Schützenberger propose, pour représenter la constitution de la gélatine, la formule suivante :

$$
C^2O^2 \left\langle \begin{array}{l} Az \left\langle \begin{array}{l} CO - CH^2 - AzH - C^2H^4 - Az - C^2H^4 - CO \\ CO - C^2H^4 - AzH - C^2H^4 - AzH - C^2H^4 - CO.OH \end{array} \right. \\ Az \left\langle \begin{array}{l} CO - C^2H^4 - AzH - C^2H^4 - AzH - C^2H^4 - CO.OH \\ CO - CH^2 - AzH - C^2H^4 - Az - C^2H^4 - CO \end{array} \right. \end{array} \right.
$$

2° *Matières des fibres élastiques ou Elastine.* — L'élastine purifiée est une substance jaunâtre, dure, cassante, à structure fibreuse, qui brûle sans résidu sur la lame de platine ; elle est insoluble dans l'eau

(1) Gannal. — Des substances organiques. *Thèse de Paris*, 1854.
(2) *Beiträge zur Kenntniss der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei*, Von Dr Th. Körner.

froide ou chaude, dans laquelle elle se gonfle et acquiert une élasticité complète ; elle se comporte de même dans les solutions alcalines ou acides étendues. Elle est aussi insoluble dans l'acide acétique, l'ammoniaque, la liqueur cupro-ammoniacale. Elle se dissout, mais en se décomposant, dans les solutions d'alcalis au dixième, lentement à chaud, plus rapidement si les solutions sont concentrées, ainsi que dans les acides sulfurique et nitrique à froid ; l'acide chlorhydrique ne l'attaque qu'à chaud. L'ébullition avec l'acide sulfurique étendu donne une forte quantité de leucine, 36 à 45 $^0/_0$, mais peu de tyrosine. Elle est un peu digestible ; sous l'action de la pepsine acidulée, elle se change en hémi-élastine et élastine-peptone (Horbaczewski). Ce sont là des espèces de peptones ou protéoses (Chittenden).

D'après Horbaczewski, l'élastine bouillie avec l'acide chlorhydrique un peu concentré et le chlorure d'étain se dissout complètement sans donner d'acides gras. et se transforme en glycocolle, butalanine, leucine, leucéine et trace de tyrosine ; il ne se fait ni acide sulfhydrique, ni acide glutamique, que l'osséine produit dans ces conditions ; l'élastine, en se putréfiant, donne des acides butyrique et valérique, du glycocolle, de la leucine, mais pas de tyrosine, ni de phénol et d'indol. L'élastine est exempte de soufre ; elle renferme, d'après Müller : C = 55,5 ; H = 7 54 ; O = 20,61 ; Az = 16,35.

M. Gautier range l'élastine dans la famille des collagènes. On doit la considérer, selon nous, plutôt comme un terme de passage à la famille des corps kératiniques En effet, elle ne se transforme pas par une longue ébullition dans l eau, même à 180°, en produits solubles, mais elle se dissout cependant lentement sous l'action des sucs intestinaux, comme les vrais collagènes

3° *Matière kératinique du tissu conjonctif, ou Conjonctine.*— C'est une substance solide, grisâtre, insoluble dans l'eau, qui la ramollit un peu, mais ne la gonfle pas sensiblement, même à 100° ; elle n'est pas transformée en gélatine par l'eau bouillante ; elle est insoluble dans les alcalis et les acides étendus ; elle est soluble dans les solutions zinco ou cupro-ammoniacales. L'acide sulfurique transforme la conjonctine en glycocolle, ce qui la distingue de la kératine ; les alcalis ne donnent avec elle ni leucine, ni tyrosine, tandis que la kératine donne naissance à ces produits. Elle a la composition suivante : C = 54.5 ; H = 6,8 ; Az = 14 4.

Cette matière appartient par quelques-unes de ces propriétés à la famille des *collagènes*. et, par d'autres, à la famille des *kératines*. C'est, comme l'élastine, un terme intermédiaire entre les deux familles.

4° *Matière unissante du tissu conjonctif.* — Nous avons vu que cette matière était identique à la mucine. Précipitée, elle est humide et floconneuse, blanche ou jaunâtre suivant sa pureté. Elle est insoluble dans l'eau distillée, l'alcool, l'éther et le chloroforme ; si l'eau ne la dissout pas, elle la gonfle considérablement et donne une pseudo-solution, visqueuse, filante et translucide Elle se dissout dans les alcalis libres ou carbonatés et l'eau de chaux, ainsi que dans les acides minéraux concentrés.

« C'est une espèce de glucoside azoté, contenant à la fois un groupement albuminoïde et un autre hydrocarboné. Elle semble être un corps à individualité spéciale (1). »

L'étude de la mucine extraite des divers liquides ou tissus présente parfois des différences assez significatives, pour qu'on puisse dire avec Liebermann qu'il existe plusieurs variétés de mucine, comme il y a plusieurs variétés d'albumines. Il faut reconnaître en effet l'existence de plusieurs mucines : Synovine : mucine de la synovie ; Bilimucine : mucine de la bile ; Funis-mucine : mucine de la gélatine de Wharton, etc.

Nous ne nous étendrons pas davantage sur l'étude de cette substance. Nous aurons l'occasion d'y revenir et d'examiner les divers travaux qui ont été publiés sur cette question. (*A suivre*).

Sur la détermination de l'acidité des jus de tannerie.

Par **MM. Paessler et Spanjer**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, vol. XII, p. 636).

Pour déterminer l'acidité d'un jus de tannerie, en en prélève 25 centimètres cubes que l'on laisse couler dans un bécherglass et que l'on additionne de 25 centimètres cubes de solution de gélatine obtenue en dissolvant 2 grammes de gélatine dans 1 litre d'eau. Si l'on a affaire à des produits très riches en matières tannantes, on prendra un volume de gélatine plus grand, ou bien on se servira d'une solution plus concentrée.

Dans le mélange ainsi préparé, on laisse tomber, goutte à goutte, de l'eau de baryte titrée, et l'on détermine le point de neutralisation par des essais à la touche. Le volume d'eau de baryte consommée permet de calculer le degré d'acidité du jus, acidité que l'on exprime en acide acétique par 100 centimètres cubes de jus. Il arrive parfois que la solution de gélatine, utilisée pour la précipitation du tanin, a une réaction légèrement acide. Il est évident que, dans ce cas, il faut faire un essai à blanc et tenir compte de l'acidité de la gélatine. L'eau de baryte peut être remplacée par une solution titrée de potasse ou de soude.

Souvent la liqueur reste claire. après avoir été traitée par la solution de gélatine, et le tanin ne se précipite, sous forme de flocons. que lorsque la liqueur est devenue presque neutre. Ce fait est dû à ce que le tannate de gélatine est plus soluble dans les solutions acides que dans les solutions neutres.

---

(1) Chimie des liquides et tissus de l'organisme, par Schlagdenhaufen, Garnier et Lambling, 1897.

Le tannage minéral.

Par MM. **Léo Vignon** et **Louis Meunier**.

Le tannage à l'alun et au sel marin, destiné à la fabrication des cuirs mégissés et hongroyés était, il y a quelques années, la seule méthode de tannage minéral réellement industrielle. Il est bien connu que ces cuirs ne possèdent pas toutes les propriétés des peaux véritablement tannées; en particulier, ils perdent à la longue leur tannage par l'action de l'eau froide, et en outre ils se transforment en gélatine sous l'influence de l'eau bouillante; aussi n'envisagerons-nous pas, dans cette étude, la fabrication de ces cuirs.

Le problème chimique à résoudre dans une méthode de tannage minéral consiste à décomposer un sel métallique en solution de manière à précipiter sur la fibre de peau l'oxyde du métal à l'état d'hydrate insoluble.

Les deux séries de sels auxquels on s'est surtout adressé sont les sels de peroxyde de fer et les sels de peroxyde de chrome, en raison de leur analogie avec les sels d'alumine employés depuis longtemps en tannerie et aussi surtout en raison de la facilité avec laquelle certains d'entre eux abandonnent leurs oxydes à l'état d'hydrates insolubles.

Les premiers essais effectués dans cet ordre d'idées furent publiés en 1853 par *Cavalin*.

Dans ce procédé, les peaux étaient plongées pendant quatre ou cinq jours dans une liqueur contenant :

Bichromate de potasse	22 parties
Alun.	44 »
Eau	396 »

En sortant de ce bain, elles étaient introduites dans une deuxième liqueur contenant :

Vitriol vert (sulfate de protoxyde de fer)	22 parties
Eau	22 »

Il est facile d'expliquer la réaction *principale* qui était mise en jeu. En effet : le bichromate de potasse qui imprégnait les peaux après leur passage dans le premier bain est un oxydant énergique. Dans le deuxième bain, il se trouve au contraire en présence d'un excès d'un réducteur puissant, le sulfate de protoxyde de fer ; ce dernier est oxydé, passe à l'état de sulfate de sesquioxyde de fer et il se dépose en même temps de l'hydrate d'oxyde ferrique. Le bichromate de potasse est ramené à l'état de sulfate de potasse et d'hydrate d'oxyde chromique.

L'équation suivante peut donc être considérée comme exprimant la réaction.

$$3(K^2Cr^2O^7) + 18(SO^4Fe) + 21\,H^2O = 3(SO^4K^2) + 5\left[Fe^2(SO^4)^3\right] + 3\left[Cr^2(OH)^6\right] + 4\left[Fe^2(OH)^6\right]$$

L'hydrate chromique et l'hydrate ferrique se déposaient simultanément sur les fibres.

Le rôle chimique de l'alun dans ce procédé était probablement nul; peut être cependant, en présence des autres réactifs, abandonnait-il une partie de son alumine. Il est plus probable, comme on l'a observé dans le hongroyage et la mégisserie, que le sulfate d'alumine était seul retenu par la peau dans le premier bain et qu'il y restait fixé à cet état.

Ce procédé donnait un cuir raide à grain cassant et perdant facilement son tannage.

Ce dernier défaut devait provenir de la présence dans la peau de sulfate d'alumine soluble non fixé qui facilitait l'entraînement des hydrates ferrique et chromique insolubles.

Ce fut en 1861 que le Dr Knapp, de Brunswick, obtint en Allemagne son premier brevet pour le tannage aux oxydes métalliques et en particulier aux sels de fer. Knapp employait une solution de sulfate ferrique basique obtenue en ajoutant à une solution de sulfate ferrique une quantité de soude suffisante pour redissoudre le précipité qui se formait au début de l'addition.

Pour éviter que les peaux tannées perdent leur tannage par immersion dans l'eau comme les peaux mégissées, Knapp transformait les sels métalliques adhérant à la peau en savons insolubles, en plongeant et travaillant les peaux dans une solution de savon.

Nous trouvons donc déjà, dans ce procédé de Knapp, le principe de la préparation du bain tannant de la méthode Dennis que nous examinerons plus loin. En effet, dès 1858, Knapp avait fait remarquer [1] qu'en ajoutant à la solution du sel métallique employé pour le tannage une certaine quantité de carbonate ou d'hydrate de soude suffisante pour redissoudre le précipité qu'elle produisait tout d'abord, le composé ainsi obtenu abandonnait beaucoup plus facilement l'oxyde métallique à la fibre de peau. En outre, l'acidité du bain, qui tendait à augmenter en raison du départ de la base du sel, était diminuée d'autant, ce qui permettait d'obtenir un cuir beaucoup moins cassant et moins raide.

En 1864, Pfanhauser fit breveter un procédé ne différant du précédent que par la préparation du sel basique de fer. Dans ce procédé, pour préparer la liqueur tannante, on chauffait au rouge du sulfate ferrique en ayant soin d'agiter la masse jusqu'à ce qu'elle soit convertie en une poudre rougeâtre qui était projetée dans l'eau chaude où elle se dissolvait en grande partie. La liqueur était clarifiée par repos et servait à la préparation des liqueurs tannantes de concentration croissante à partir de 1/2 degré Baumé. Après passage dans ces bains, les peaux étaient traitées par la solution de savon comme dans le procédé de Knapp.

En 1877, Knapp prend de nouveaux brevets relativement à la méthode de tannage aux sels de fer qu'il étudiait plus particulièrement.

La solution tannante qu'il décrivait était préparée de la manière suivante : à une solution bouillante de sulfate ferreux, il ajoutait de l'acide nitrique de manière à l'oxyder et à la transformer en sulfate

(1) Dr Knapp. — Die Nature und Wesen der Gerberei.

ferrique ; puis, à la solution ainsi obtenue, il ajoutait à nouveau du sulfate ferreux, jusqu'à ce qu'elle acquît une couleur jaune-rougeâtre et une consistance sirupeuse.

Pour le tannage, les peaux étaient nettoyées et épilées comme d'habitude, puis abandonnées pendant trois à quatre jours dans la solution froide du sel ferrique. Au bout de ce temps, elles étaient retirées de la solution et graissées à la main à l'aide d'un mélange de stéarine et de paraffine. On les mettait à l'étuve de manière à permettre la pénétration de ces substances et à en éliminer l'excès.

Les peaux étaient alors introduites dans un tambour à fouler avec une pâte qu'il désignait sous le nom de « savon de fer » et obtenue en précipitant le sel ferrique de Knapp par une solution de savon. Le savon de fer pénétrait dans la peau sous l'influence du foulage ; un courant d'air continu qui passait dans le tambour amenait d'ailleurs la dessiccation du cuir.

Ce procédé fournissait un cuir dont la couleur se rapprochait de celle du cuir tanné par les méthodes ordinaires à l'écorce de chêne. Il n'était pas absolument imperméable, mais tout au moins il n'abandonnait pas les substances qu'il renfermait sous l'action de l'eau froide. Dans son brevet de 1877, Knapp réclamait la priorité :

1° Pour la préparation du sel ferrique par la méthode indiquée précédemment ;
2° Pour le traitement des peaux avec les solutions de fer et de matières grasses ;
3° Pour l'emploi de la stéarine à cet usage ;
4° Pour le tambour à fouler avec courant d'air continu.
5° Pour la préparation du savon de fer et son emploi.

Ce procédé présentait un certain nombre d'avantages : il était assez économique, le rendement en cuir était égal à celui que l'on obtenait avec les écorces, et en outre, le cuir était d'une qualité uniforme, étant donné la composition chimique constante de la liqueur de tannage.

Dans la suite, Knapp prit encore un brevet additionnel modifiant la préparation de la liqueur tannante précédente et remplaçant l'acide nitrique par un mélange d'acide sulfurique et de nitrate de soude, ce qui d'ailleurs revient au même.

Ces procédés étaient loin encore d'être réellement pratiques, car les cuirs de Knapp étaient toujours cassants. Le savon de fer n'était pas entraîné par l'eau froide, mais l'action de l'eau bouillante ramenait la peau à son état primitif et la transformait ensuite en gélatine.

En résumé, les travaux de Knapp ne conduisirent pas à la solution industrielle du problème du tannage minéral. Ils sont cependant fort intéressants en raison de la méthode scientifique logique avec laquelle ils furent conduits et en raison du bon marché des bains tannants expérimentés.

En 1880, le D[r] Heinzerling de Francfort-sur-le-Mein prit des brevets en Amérique et en Europe sur un procédé de tannage au chrome qui fut acheté et étudié par la « Eglinton Chemical Company » de Glasgow. Cette Compagnie, qui produisait la majeure partie du bichromate de potasse consommé en Angleterre, monta à ses frais une petite tannerie modèle dans laquelle elle étudia la mise au point définitive de ce procédé dont nous indiquons ci-dessous les grandes lignes.

Les peaux, après avoir été trempées, épilées et nettoyées comme d'habitude, étaient plongées dans une solution à 1/4 % d'acide chromique ou à 1/2 % de bichromate de potassium, de sodium ou de magnésium ; *on pouvait également employer des solutions de sels de chrome à* 1/2 %. A chacune de ces liqueurs et on ajoutait 1 % d'alun et 1 % de chlorure de sodium.

Les peaux étaient maintenues dans ces bains pendant des temps variant de six à quatorze jours suivant leur épaisseur. Pendant ce temps le bain tannant était peu à peu concentré de manière à contenir, vers la fin de la période de tannage, par exemple :

Bichromate de potasse	6 1/2 %
Alun	12 »
Chlorure de sodium	10 »

Plus simplement, on pouvait plonger les peaux successivement dans des bains de concentration croissante.

En sortant des liqueurs de tannage, les peaux étaient plongées dans une solution à 4-8 % de chlorure de baryum, ou d'acétate de plomb, ou encore de savon, qui avait pour but de se combiner avec le bichromate de potasse en donnant des composés insolubles.

Les peaux étaient ensuite lavées, séchées et placées encore légèrement humides pendant trente-six heures dans une solution de stéarine, ou de paraffine, de cire, de résine, dans la benzine ou un autre dissolvant approprié. Les cuirs étaient ensuite traités suivant l'usage auxquels ils étaient destinés, et cela par les méthodes employées pour les cuirs ordinaires.

Le procédé Heinzerling fut le premier donnant des résultats un peu satisfaisants. Il montra tout au moins la possibilité de la substitution du tannage minéral au tannage à l'écorce pour la fabrication de certains articles, et principalement pour les courroies et la chaussure. Il permettait, en effet, de tanner en trois ou quatre semaines de grosses peaux pour cuirs à semelles, demandant de six à huit mois dans le procédé ordinaire.

Les principaux avantages qu'il présentait étaient :

1° La résistance à la rupture du cuir obtenu ;
2° Son élasticité, qui permettait son emploi dans la fabrication des courroies : celles-ci cédant moins à la tension avaient moins souvent besoin d'être resserrées ;
3° Son imperméabilité, d'où son emploi dans la fabrication du cuir à semelles ;
4° Sa résistance au feu ;
5° Sa résistance à l'action de l'eau bouillante.

Malgré cela, le procédé n'eut pas grand succès en raison de la couleur verte que possédait le cuir, qui d'ailleurs était moins épais que le cuir au tan. En outre, les semelles fabriquées avec le cuir au chrome étaient très glissantes.

On admettait à cette époque que le bichromate était décomposé par la matière organique, et l'acide chromique réduit à l'état d'oxyde de chrome insoluble.

La quantité d'oxyde de chrome qui se trouvait dans le cuir variait entre 3 1/4 et 3 1/2 % (calculé en bichromate de potassium).

Nous passerons maintenant sous silence tous les procédés plus ou moins logiques de tannage minéral brevetés après le procédé Heinzerling, pour arriver aux deux méthodes en usage actuellement en Europe et en Amérique, et qui sont :

1° Le procédé Martin Dennis, ou procédé à un bain, et exploité par la « Martin Dennis Chrome Tannage Company. de Newark (New-Jersey).

2° Le procédé Augustus Schultz ou « procédé à deux bains » exploité par la « Tannage Patent Company » de Philadelphie.

I. Procédé Martin Dennis ou procédé a un bain. — La « Martin Dennis Chrome Tannage Company » vend directement aux tanneurs sous le nom de « Tanolin » une substance servant directement à préparer le bain de tannage.

La liqueur tannante est décrite comme il suit dans le brevet américain (n° 511411) pris en 1893.

« Dans un brevet déposé le 3 octobre 1892, série n° 447695 j'ai décrit et expliqué le mode d'emploi de cette liqueur ; le brevet actuel est relatif à sa composition et à son mode de préparation.

« On sait depuis longtemps que l'oxyde chromique possède la propriété de se combiner avec la gélatine de la peau pour donner un corps insoluble et imputrescible, et qu'en outre cet oxyde est capable de transformer la peau en cuir ; mais le principe n'a été appliqué à la manufacture du cuir que depuis un petit nombre d'années.

« La difficulté que présentait l'emploi de l'oxyde chromique consistait dans son insolubilité dans l'eau et par suite dans la difficulté de le faire entrer en contact intime avec la peau destinée à être tannée.

« Dans ce but, on a essayé, mais sans succès, l'alun de chrome ; mais, en raison de la stabilité de ce sel, on éprouve une grande difficulté à en précipiter l'oxyde de chrome par réduction.

« On a obvié à cet inconvénient dans quelques procédés,en imprégnant la peau avec l'acide chromique et réduisant par l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, le sulfate ferreux, etc. L'acide chromique, dans ces procédés, est généralement introduit dans la peau par immersion de celle-ci dans un bain de bichromate de potassium et d'un acide fort, comme l'acide chlorhydrique.Toutefois, l'acide chromique est un oxydant énergique et en même temps un agent corrosif, par suite, il attaque plus ou moins la peau et s'il n'est pas employé avec de grandes précautions, il produira un cuir qui deviendra dur, cassant et possédant une odeur désagréable.

« Une des altérations probables du cuir ainsi préparé provient de ce que l'acide chromique semble entrer en combinaison avec la gélatine de la peau. Dans cette combinaison, il n'est pas entièrement réduit à l'état d'oxyde de chrome par l'agent de réduction employé ; dès lors, lorsque le cuir est terminé, emmagasiné ou transformé en souliers, l'action oxydante et corrosive de l'acide chromique devient manifeste, le cuir perd sa force et sa souplesse, il devient dur, cassant, et son épaisseur diminue.

« Mes expériences ont eu pour but de découvrir une combinaison d'oxyde chromique très instable et neutre destinée au tannage des peaux.

« On sait que lorsqu'on ajoute une base forte à une solution de sels de chrome normaux, une partie de l'acide qui était combiné avec l'hydrate d'oxyde de chrome se combine à la base, tandis que l'hydrate se transforme en une combinaison qui peut être considérée comme un sel de chrome basique dans lequel l'excès de base est facilement abandonné à tout corps possédant quelque affinité pour elle

« Le sel de chrome que j'ai employé est le chlorure; à mon avis, il donne les meilleurs résultats.

« Je prépare d'abord une solution de chlorure de chrome ordinaire que l'on peut obtenir par dissolution de l'oxyde de chrome dans l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, en ayant soin d'obtenir une solution aussi neutre que possible ; pour cela il suffit d'avoir un léger excès d'oxyde :

« 8 onces d'acide commercial dissolvent 1 livre d'oxyde. J'ai alors une solution de chlorure de chrome normal. Pour la transformer en sel basique j'ajoute doucement une solution d'une base forte jusqu'à ce que l'oxyde de chrome commence à précipiter. Les bases que j'emploie sont les alcalis ou les carbonates alcalins (de préférence le carbonate de soude que l'on ajoute jusqu'à ce que l'effervescence cesse). Il faut en général une demi-livre de carbonate de soude cristallisé pour 1 livre d'oxyde de chrome

« La solution renfermera en outre du chlorure de sodium qui protègera le grain contre l'action astringente du sel de chrome et facilitera le tannage. Pour renforcer l'effet de ce corps, j'en ajoute directement à la solution, surtout dans le cas où j'emploie la potasse ou le carbonate de potasse.

« La liqueur tannante est alors préparée. »

Nous allons indiquer le procédé qui doit être employé, par exemple pour le tannage des peaux de veau et de chèvre à l'aide du Tanolin.

En retirant les peaux du confit de son, il est bon de les fouler dans un tambour avec une solution faible d'alun et de sel. Ce traitement, qui est facultatif, a pour but de maintenir la peau ouverte et gonflée et de préserver le grain de toute altération ; en outre, les peaux ayant subi ce traitement possèdent un poli parfait après le tannage,et elles conservent leur élasticité, ce qui est avantageux au point de vue du travail et du corroyage du cuir tanné au chrome.

Les peaux sont alors retirées du tambour, placées dans un bain contenant une solution à 3 % de tanolin à laquelle on a ajouté une certaine quantité de sel.

Au fur et à mesure de l'absorption du tanolin par la peau, la liqueur baisse en couleur, on la renforce en ajoutant de 1/4 à 1 gallon d'une solution concentrée de tanolin, de manière à maintenir la concentration entre 3 et 4 %. Il est bon, en même temps, d'ajouter de temps en temps une solution de sel de soude à raison de 1 livre pour 3 gallons d'eau.

Cette addition de la solution de sel de soude peut se faire jusqu'à ce que le bain tannant commence à précipiter. En opérant de cette manière on arrive à fixer sur la peau la totalité des matériaux tan-

nants contenus dans le bain. Quand les peaux ont acquis une couleur bleu verdâtre uniforme et une structure entièrement fibreuse, le tannage est terminé.

Les peaux sont alors rincées à l'eau claire et leur finissage est effectué comme d'habitude (1).

De ce qui précède nous pouvons donc conclure que le procédé Martin Dennis n'est, en somme, que l'application aux sels de chrome avec de faibles modifications du procédé breveté par Knapp en 1861 et dans lequel il employait comme liqueur tannante une solution de sulfate ferrique basique, obtenue en traitant par la soude une solution de sulfate ferrique jusqu'à ce que le précipité qui se forme au début de l'opération se redissolve.

En 1897, le professeur Procter indiqua la préparation d'une liqueur tannante destinée au tannage à un seul bain.

Cette liqueur s'obtient en ajoutant 5 parties d'acide chlorhydrique commercial ou 2,5 p. d'acide sulfurique à une solution de 3 parties de bichromate de potassium, de manière à mettre l'acide chromique en liberté. On ajoutait alors 1/5 % de glucose commercial en pains et on chauffait.

Le glucose, qui est un réducteur énergique, réduisait l'acide chromique en le transformant en un sel de chrome vert. La réaction terminée, on étendait d'eau la liqueur de manière à ce qu'elle marque de 20 à 22° Baumé et on y ajoutait une proportion plus ou moins forte de chlorure de sodium suivant que l'on voulait obtenir du cuir mou ou du cuir dur.

Le même auteur propose de substituer avantageusement au tanolin de Dennis et à la liqueur réduite au glucose que nous venons d'indiquer, un bain obtenu en dissolvant à froid 10 livres d'alun de chrome dans 8 gallons d'eau et en ajoutant 3 livres 1/2 de sel de soude Solvay dissous dans 1 gallon d'eau. On obtenait ainsi une liqueur pouvant servir à tanner environ 100 livres de peau en tripe, après addition de 14 livres de sel et de la quantité d'eau suffisante. Après tannage les peaux sont plongées dans un bain additionné de borax ou de blanc d'Espagne éliminer toute trace d'acide adhérente à la peau.

II. Procédé Augustus Schultz ou procédé a deux bains. — Le 8 janvier 1884, le Patent office de New-York accorda deux patentes à Augustus Schultz pour garantir un procédé de tannage qui tombe dans le domaine public le 8 janvier 1901. Nous résumons ci-dessous la description de ces deux brevets :

1re *Patente* (n° 291784).

Les peaux sont d'abord épilées et préparées de la même manière que pour le tannage ordinaire.

Si elles ont été picklées, elles sont traitées par une solution de bichromate de potasse ; si elles n'ont pas été picklées, on ajoute à la solution précédente de l'acide chlorhydrique.

Dans ces solutions les peaux sont abandonnées pendant un temps plus ou moins long suivant leur épaisseur et la concentration des liqueurs employées. En tout cas, leur séjour dans le bain doit être suffisamment prolongé pour que la solution traverse la peau dans toute son épaisseur.

Les peaux sont ensuite égouttées et plongées dans un 2e bain contenant une solution d'hyposulfite de soude dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique.

Suivant le temps qu'elles restent dans l'hyposulfite, les peaux, à la sortie de ce bain, présentent une couleur blanchâtre, bleue ou verte.

Pour quelques peaux, comme celles de veau et de bœuf, il est préférable, après qu'elles ont été retirées de la solution d'hyposulfite, de les plonger à nouveau dans une solution de bichromate qui leur donne une couleur brune et en plus favorise leur teinture en noir. On peut également renverser la méthode et plonger les peaux en premier lieu dans l'hyposulfite et ensuite dans le bain de bichromate.

La durée des opérations peut être abrégée en opérant dans des liqueurs à 80° F. Le cuir est ensuite terminé comme d'habitude.

2e *Patente* (n° 291785).

Elle est identique à la précédente mais spécifie que l'hyposulfite de soude peut être remplacée par le sulfite de soude, le bisulfite de soude, ou encore une solution aqueuse d'anhydride sulfureux.

Quelques années après, M. Schultz fit connaître les proportions à employer pour la préparation des bains et publia quelques détails pour l'application de la méthode. Les indications de l'auteur étaient les suivantes :

Les peaux picklées sont rincées dans l'eau à 70° F. ou lessivées à l'eau froide pendant la nuit.

1° *Bain.* — Pour 100 livres de peaux, dissoudre 4 livres de bichromate de potasse dans six à huit fois le poids d'eau bouillante. Ajouter 2 livres d'acide chlorhydrique, agiter et laisser reposer pendant une demi-heure. Introduire cette liqueur dans la cuve contenant les peaux déjà recouvertes d'eau. Celles-ci doivent être suspendues à une distance suffisamment grande les unes des autres pour permettre à la liqueur une pénétration uniforme qui ne peut être obtenue si les peaux sont pressées les unes contre les autres.

Abandonner les peaux dans cette solution jusqu'à ce que la couleur jaune du bichromate ait complètement pénétré, ce dont on se rend compte par des sections pratiquées dans les parties les plus épaisses de la peau. Les peaux sont alors retirées, égouttées, ou bien essorées au besoin à l'aide d'une turbine et plongées dans le 2e bain.

2° *Bain.* — Pour 100 livres de peaux, dissoudre, dans la cuve contenant la quantité d'eau nécessaire pour les couvrir, 10 livres d'hyposulfite de soude, agiter jusqu'à dissolution complète. Ajouter 2 livres 1/2 d'acide chlorhydrique, agiter à nouveau. Introduire ensemble les peaux du premier bain et les maintenir suspendues dans cette liqueur jusqu'à ce que leur couleur jaune ait complètement disparu pour faire place à une couleur blanchâtre, ce dont on se rend compte par les sections faites dans les parties épaisses. Retirer les peaux, les laisser égoutter. La peau est transformée en cuir et peut être finie par les procédés ordinaires. »

(1) Le mode opératoire que nous venons de décrire est celui qui est conseillé par la « Martin Dennis Chrome Tannage Company » concessionnaire du brevet précité.

Les réactions chimiques mises en jeu dans le procédé Schultz ainsi décrit sont les suivantes :

Dans le premier bain, l'acide chlorhydrique réagit sur le bichromate de potasse pour donner du chlorure de potassium et mettre de l'acide chromique en liberté comme l'indique l'équation.

$$\underbrace{K^2Cr^2O^7}_{295} + \underbrace{2\,HCl}_{73} = 2\,KCl + \underbrace{2\,CrO^3}_{201} + H^2O$$

Cette équation nous montre que 295 parties de bichromate de potassium exigent 73 parties d'acide chlorhydrique (HCl) pour se transformer complètement en 201 parties d'acide chromique (CrO^3).

Pour les 4 livres employées dans le premier bain de Schultz, il faudra donc :

$$\frac{73 \times 4}{295} \text{ c'est-à-dire environ 1 livre d'acide chlorhydrique (HCl).}$$

En supposant que l'acide chlorhydrique commercial employé titre 20° Bé, il contient 32 % d'acide. Il en résulte que la décomposition complète des 4 livres de bichromate exige environ 3 livre 12 d acide commercial.

Or, nous avons vu que la quantité indiquée par Schultz n'est que de 2 livres, il en résulte donc qu'une partie de bichromate seulement sera décomposée et que le premier bain contiendra un mélange de bichromaté de potasse, d'acide chromique et de chlorure de potassium,

En admettant que l'action de l'acide chlorhydrique soit complète, et connaissant le titre de cet acide, il sera donc facile de déterminer la composition exacte du bain employé.

La peau en sortant du bain sera donc imprégnée d'acide chromique surtout, de bichromate en faibles proportions et de chlorure de potassium qui, au point de vue chimique, n'intervient pas, ce corps agissant seulement au point de vue physique.

Dans le 2e bain formé d'hyposulfite de soude et d'acide chlorhydrique, la réaction qui se passe entre ces deux réactifs est très complexe, lorsque ces deux réactifs restent longtemps en présence. On a en effet démontré [1], que lorsqu'on fait réagir à froid l'acide chlorhydrique sur un excès d'hyposulfite de soude il se forme de l'acide sulfureux, du chlorure de sodium, du bisulfite de soude, de l'acide sulfhydrique, du sulfate de soude et du soufre.

Les réactions secondaires donnent en outre, à la longue, naissance à de petites quantités de pentathionate de soude et de sulfure acide de sodium.

Mais le 2e bain de Schultz étant préparé immédiatement avant son emploi, la réaction est plus simple et se réduit surtout à la formation de bisulfite de soude, de chlorure de sodium et de soufre.

$$\underbrace{S^2O^3Na^2,\,5aq}_{248} + \underbrace{HCl}_{36,5} = NaHSO^3 + NaCl + S + 5aq$$

Cette équation montre qu'une partie seulement de l'hyposulfite sera décomposée et qu'au moment où l'on plongera les peaux dans le 2e bain, il contiendra surtout de l'hyposulfite et du bisulfite de soude, du chlorure de sodium et du soufre Les peaux chargées en acide chromique arrivant dans ce bain, les réactions suivantes se passeront :

1° Le bisulfite de soude sera partiellement oxydé par une partie de l'acide chromique et transformé en sulfate double de chrome et de soude.

2° L'hyposulfite réduira l'acide chromique non employé dans la première réaction en donnant principalement de l'hydrate chromique qui se dépose sur la peau, du soufre et du sulfate de soude.

$$2\,CrO^3 + 3(Na^2S^2O^3\,5\,aq) + 3\,H^2O = 3\,Na^2SO^4 + 3\,S + Cr^2\,(OH)^6 + 15\,aq.$$

Procédé Zahn. — Nous terminerons cette étude superficielle en décrivant en dernier lieu le procédé W. Zahn garanti par un brevet du 28 juin 1888.

Dans ce procédé, applicable au chevreau, les peaux sont épilées au sulfure de sodium ou à l'orpin, puis elles sont gonflées dans un confit de crotte de chien puis dans une solution de chlorure de sodium à 5 % où elles restent pendant une demi-heure.

Elles sont alors plongées dans un 1er bain contenant, pour 100 livres de peaux :

Bichromate de potassium	5 livres	Acide chlorhydrique	2 livres 1/2
Chlorure de sodium	2 »	Eau	5 gallons

Dans cette solution, les peaux sont coudrées d'abord pendant une demi-heure, puis abandonnées pendant 3 heures et enfin coudrées à nouveau pendant une demi-heure.

Elles passent ensuite dans le 2e bain contenant, pour 100 livres de peaux :

Hyposulfite	8 livres
Acide sulfurique	1 » 1/2
Eau	10 gallons

Dans cette solution, après deux coudrages d'une demi-heure séparés par un intervalle d'une demi-heure, les peaux sont abandonnées pendant un temps variant de 2 à 10 heures, suivant leur épaisseur. Elles sont travaillées ensuite dans un 3e bain contenant une émulsion d'huile de pied de bœuf saponifiée à la soude et un extrait d'écorce de quercitron ou d'un autre tanin.

Ce procédé n'est donc qu'une simple modification de celui de Schultz presentant peu d'intérêt en tant que procédé nouveau.

---

(1) SEYEWETZ et A. CHICANDARD. — *Bulletin de la Société chimique de Paris.*

CORPS GRAS

Recherches sur les réactions Becchi et Halphen pour l'identification de l'huile de coton.

Par MM. Raïkow et N. Tcherweniwanow.

(*Chemiker Zeitung*, 1899, p. 1025).

Pour identifier l'huile de coton, on emploie généralement les réactions Becchi et Halphen. En ce qui concerne la réaction Halphen, on s'accorde à reconnaître qu'elle donne des indications tout à fait sûres, étant donné que, en dehors de l'huile de coton, aucune autre huile ne fournit la coloration rouge caractéristique. Il en est tout autrement de la réaction de Becchi.

Les avis des chimistes, quant à la valeur de cette réaction, ont été dès le début et sont restés jusqu'aujourd'hui partagés. Il n'existe probablement pas de réaction chimique qui ait donné lieu à tant de controverses — toujours basées sur des expériences — que la réaction de Becchi. On trouve dans la littérature chimique près de dix modifications de cette méthode, dont quelques-unes donnent des indications diamétralement opposées pour arriver à des résultats sûrs. A titre d'exemple, nous mentionnerons la diversité des opinions sur l'importance de l'acide azotique libre dans la réaction Becchi. La « commission scientifique » italienne a trouvé que la réaction en question ne donnait des résultats sûrs que lorsque la solution d'azotate d'argent renfermait 0,04 % d'acide azotique libre. En présence d'une proportion plus élevée d'acide libre, la réaction deviendrait moins sensible, tandis que si la proportion d'acide libre est inférieure à 0,04 %, l'huile d'olive pure donnerait aussi la coloration brune caractéristique de l'huile de coton. La modification de Leone prescrit d'employer 0,5 % d'acide libre, Conroy va même jusqu'à 1 %. tandis que Jean, Milliau, Pattinson et Tortelli et Ruggeri renoncent complètement à l'emploi de l'acide azotique libre. De même, les proportions d'azotate d'argent à employer varient, suivant différents auteurs, de 0,4 à 12 centimètres cubes d'une solution à 1 % pour 10 centimètres cubes d'huile. Dans le traité bien connu de Benedikt (¹), la réaction Becchi n'a pas été non plus tirée au clair. Les nombreuses remarques dont Benedikt a fait suivre la description de cette réaction ont ôté à celle-ci toute base solide.

Par tout ce que nous venons de dire, on peut voir jusqu'à quel point l'identification de l'huile de coton au moyen de l'azotate d'argent est encore peu certaine.

Ayant eu l'occasion de rechercher l'huile de coton dans différentes huiles, nous avons fait quelques observations qui nous ont décidés à instituer des expériences spéciales en vue d'élucider les points les plus importants de la réaction Becchi. Ces expériences qui, au début, n'avaient été destinées qu'à notre édification personnelle, ont cependant fourni quelques résultats intéressants qui nous ont paru dignes d'être publiés. C'est pourquoi nous avons cru devoir les compléter par d'autres recherches et étendre en même temps celles-ci à la réaction Halphen.

L'huile d'olive et l'huile de noix employées dans les expériences qui vont être décrites étaient, d'après leur aspect, leur odeur et leur saveur, des produits normaux. Par des expériences comparées, il a été établi que les deux huiles étaient complètement indifférentes aux réactifs de Halphen et de Becchi. les essais étaient opérés dans les conditions exactes prescrites par Halphen et la « commission scientifique » italienne. L'huile de coton employée était limpide, jaune clair et donnait d'une manière très intense les réactions de Becchi et de Halphen. La coloration rouge obtenue dans cette dernière réaction était encore perceptible lorsque les huiles mentionnées plus haut n'étaient additionnées que de 1 % d'huile de coton.

Quelques chimistes affirment que certaines huiles de coton authentiques ne donnent pas la réaction Becchi. Ainsi, dans son traité, Benedikt dit : « On ne saurait encore dire avec certitude jusqu'à quel point l'essai à l'azotate d'argent mérite créance. A plusieurs reprises, l'auteur a eu entre les mains des huiles de coton qui ne donnaient la réaction Becchi ni seules, ni additionnées d'huile de colza » (p. 488). G. Bizio est du même avis Il est très probable que, si toutefois il existe des huiles qui ne donnent pas la réaction Becchi, ces huiles ont été rendues artificiellement inactives par rapport au réactif Becchi. Cette opération présenterait quelque intérêt non seulement au point de vue pratique, mais encore au point de vue théorique C'est pour cette raison que nous avons cherché à déterminer s'il était possible de rendre inactive par rapport aux réactifs Becchi et Halphen l'huile de coton, sans que les principales propriétés de celle-ci fussent sensiblement altérées.

Suivant Wilson (¹), l'huile de coton perdrait sa propriété de donner une coloration brune avec l'azotate d'argent après avoir été traitée pendant quelques jours par un courant d'air. L'expérience n'a pas confirmé cette assertion qui pourrait avoir une grande importance pratique. 20 centimètres cubes d'huile de coton ont été traités pendant 240 heures à la température ordinaire par un courant d'air aspiré au moyen d'une trompe à eau. L'huile est restée inaltérée. Des essais pratiqués après 1, 4, 7 et 10 jours de traitement ont donné la réaction Becchi d'une façon aussi intense que l'huile non traitée par l'air. Comme, dans tous ces essais, l'intensité de la coloration était la même, on peut supposer avec quelque certitude qu'un traitement plus prolongé par l'air n'aurait pas supprimé l'activité de l'huile de coton par rapport au réactif Becchi.

(1) *Chem News*, 1889, p. 33.

Pour déterminer si la substance agissant sur l'azotate d'argent était soluble dans l'alcool et pouvait être extraite au moyen de ce dissolvant, 30 centimètres cubes d'huile de coton ont été agités pendant un quart d'heure, dans un entonnoir à robinet avec 15 centimètres cubes d'alcool éthylique. Après repos prolongé, la couche alcoolique claire a été séparée, filtrée sur un filtre humecté d'alcool, et la moitié de la solution filtrée a été essayée par le réactif Becchi. Il ne s'est pas produit de coloration brune. L'autre moitié de la solution alcoolique a été additionnée de 1 centimètre cube d'huile de coton. Traité par le réactif Becchi, le mélange a donné la coloration brune caractéristique. L'huile de coton employée a encore été agitée à plusieurs reprises avec 100 centimètres cubes d'alcool. Après, ce traitement a donné la réaction Becchi d'une manière aussi intense qu'avant.

On peut donc considérer comme démontré que la substance qui fournit la réaction en question est complètement insoluble dans l'alcool et ne saurait être extraite au moyen de ce dissolvant. Ceci est en contradiction avec l'assertion de Benedikt (1), suivant laquelle «l'huile de coton renferme en petite quantité une substance aldéhydique et insaponifiable... qui est aisément soluble dans l'alcool, réduit fortement l'azotate d'argent et est la cause de la réaction Becchi. »

Comme il était possible que la substance aldéhydique hypothétique fût plus soluble dans l'huile de coton elle-même que dans l'alcool et ne pût par conséquent pas être extraite de cette manière, nous avons cherché à l'extraire en opérant comme suit :

20 centimètres cubes d'huile de coton ont été complètement saponifiés par ébullition avec de la soude alcoolique étendue. Après refroidissement, le mélange a été additionné de phénolphtaléine, exactement neutralisé par l'acide acétique et traité par une solution de chlorure de baryum en excès. Le savon barytique précipité a été séparé par le filtre et lavé à plusieurs reprises par l'alcool. La portion alcoolo-aqueuse filtrée a été faiblement alcalinisée et épuisée par l'éther. L'extrait éthéré a fourni une petite quantité d'une substance huileuse qui n'a pas donné la réaction Becchi. Par contre, les acides gras, mis en liberté du savon barytique purifié, ont donné cette réaction d'une façon tout à fait normale. Le même résultat a été obtenu en saponifiant l'huile de coton à la température ordinaire par une lessive de soude concentrée et lavant le savon sodique par un mélange d'alcool et d'éther.

Ces expériences montrent que la petite quantité de substance insaponifiable contenue dans l'huile de coton et soluble dans l'alcool et l'éther est tout à fait indifférente au réactif Becchi, tandis que les acides libres de l'huile de coton donnent la coloration caractéristique avec ce réactif. Ce fait est conforme aux résultats obtenus par Milliau, Tortelli et Ruggeri et contredit l'assertion de Becchi suivant laquelle les acides gras purifiés de l'huile de coton n'agissent pas sur l'azotate d'argent.

Pour rendre l'huile de coton inactive par rapport à l'azotate d'argent, nous avons encore essayé de la traiter par la vapeur d'eau, soit à 100°, soit surchauffée. Dans le premier cas, on a fait passer un fort courant de vapeur pendant 12 heures dans 100 centimètres cubes d'huile. La portion distillée contenait en quantité insignifiante une substance huileuse qui probablement n'était autre chose que de l'huile de coton entraînée par la vapeur d'eau. L'émulsion dans le ballon de distillation s'est séparée après plusieurs jours de repos en une couche aqueuse et une couche huileuse. Celle-ci a donné d'une façon normale la réaction Becchi. L'huile de coton n'a donc pas perdu son activité par suite du traitement à la vapeur ordinaire.

Le résultat a été tout autre, lorsque 100 centimètres cubes de la même huile ont été traités pendant 4 heures par un courant de vapeur très surchauffée. Dans ce cas aussi la portion distillée ne renfermait qu'une faible quantité d'huile. Dans le ballon, l'huile semblait peu altérée, sa coloration était un peu plus foncée, mais son odeur n'était pas désagréable. Cette huile ne donnait plus la réaction Becchi.

L'huile de coton devient encore inactive après avoir été chauffée pendant 2 heures de 210 à 220°. Mais dans ce cas, l'huile se trouble, prend une coloration jaune foncé, et acquiert une odeur empyreumatique. Ce résultat confirme l'observation de Wilson, à savoir : que chauffée pendant 1 à 2 minutes à une température à laquelle elle commence à dégager des fumées, l'huile de coton perd sa propriété d'agir sur l'azotate d'argent. Mais nous avons pu constater que l'activité de l'huile diminuait graduellement lorsque celle-ci était chauffée à 150°. Ainsi, une huile chauffée pendant 10 heures à cette température, a donné une réaction dont l'intensité a diminué de moitié. L'huile était jaune d'or, limpide et sentait faiblement l'huile brûlée.

Dans toutes les expériences qui viennent d'être décrites, les huiles traitées par l'air, par l'alcool, etc., ont toujours été essayées par le réactif Halphen et dans les conditions indiquées par ce chimiste (on chauffe au bain-marie saturé de sel marin, parties égales d'huile, d'alcool amylique et de sulfure de carbone contenant 1 % de soufre). Les résultats ont été analogues à ceux fournis par la réaction Becchi. La coloration rouge caractéristique s'est formée dans tous les cas, sauf celui où l'huile de coton a été chauffée à 220° ou traitée par la vapeur surchauffée. Dans ce cas, pas une trace de coloration rouge n'a été observée. La diminution graduelle de l'activité de l'huile de coton chauffée pendant longtemps à une température peu élevée s'est manifestée avec une grande netteté dans la réaction Halphen. C'est ainsi qu'au bout d'une heure de chauffe, la coloration rouge fournie par le réactif Halphen a été à peine affaiblie ; au bout de 5 heures de chauffe, l'intensité de la coloration a diminué de moitié à peu près, et, au bout de 10 heures, elle n'était que le tiers environ de l'intensité initiale. Par une chauffe suffisamment prolongée, l'huile de coton devient probablement tout à fait inactive par rapport au réactif Halphen. Il est cependant à remarquer que la chauffe prolongée, même à une température peu élevée, donne à l'huile une couleur foncée et une odeur d'huile brûlée.

D'autres expériences ont été instituées en vue de déterminer l'influence de l'acide azotique libre et des quantités relatives d'azotate d'argent sur le résultat final de la réaction Becchi. Comme nous l'avons mentionné plus haut, la commission scientifique italienne avait trouvé que la réaction Becchi ne don-

(1) *Loco citato*, p. 484.

nait un résultat sûr que lorsque l'azotate d'argent renfermait exactement 0,04 °/₀ d'acide azotique libre. L'addition d'une plus forte proportion d'acide aurait pour résultat de diminuer la sensibilité de la réaction, tandis que, en présence de quantités plus faibles d'acide libre, l'huile d'olive donnerait la même réaction que l'huile de coton. Dans les modifications apportées ultérieurement à la réaction Becchi, il n'a été tenu aucun compte de cet avis de la commission italienne, car, comme nous l'avons déjà dit, quelques-unes de ces modifications suppriment totalement l'emploi de l'acide libre, tandis que d'autres emploient beaucoup plus d'acide que ne l'indique la commission.

Pour déterminer si, dans la réaction Becchi, l'acide azotique joue un rôle quelconque, nous avons fait trois séries d'expériences avec l'huile d'olive dans des conditions identiques à celles indiquées par la commission italienne, avec cette différence que, dans la seconde série, l'huile d'olive a été traitée par des quantités additionnelles d'acide azotique libre (1 à 4 gouttes par 5 centimètres cubes d'huile) tandis que, dans les essais de la troisième série, l'addition d'acide libre a été totalement supprimée. Au bout de 15 minutes de chauffe au bain-marie, les résultats suivants ont été obtenus : Dans la première et la deuxième série, il ne s'est produit aucun changement de coloration, tandis que, dans la troisième série, les mélanges présentaient une coloration brun foncé comme s'ils contenaient tous environ 50 °/₀ d'huile de coton.

Comme, dans la plupart des modifications de la réaction Becchi, on n'emploie pas la solution d'huile de colza, nous avons encore fait quelques expériences en l'absence de ce réactif. Des portions de 5 centimètres cubes d'huile d'olive ont été versées dans des éprouvettes et traitées, dans un cas, par 0,5 cc. de la solution d'azotate d'argent suivant la commission italienne, dans les autres cas par 0,5 cc. de cette solution, plus 1 à 4 gouttes d'acide azotique libre, et dans un autre cas encore par 0,5 cc. de la même solution mais ne contenant point d'acide libre. Après un quart d'heure de chauffe, la coloration était faiblement foncée dans le premier cas ; dans le deuxième cas, le mélange était brun, trouble et opaque et, dans le troisième cas où l'acide azotique faisait entièrement défaut, le mélange était trouble, opaque, et présentait une coloration brun sale.

Par ces expériences, on voit que le résultat de l'essai d'une huile de coton peut être différent, toutes choses égales d'ailleurs, suivant que l'essai a été opéré en présence ou en l'absence d'acide azotique libre. Dans ce dernier cas, les quantités relatives d'acide libre exercent aussi une certaine influence.

En ce qui concerne la quantité d'azotate d'argent à employer pour une quantité déterminée d'huile, les différentes modifications de la réaction Becchi donnent des indications très divergentes. En exprimant les quantités d'azotate d'argent en solution à 1 °/₀, les proportions que les différentes modifications indiquent pour 10 centimètres cubes d'huile varient de 0,4 à 12 centimètres cubes de cette solution. Dans les trois modifications les plus recommandées, celles de la commission italienne, de Milliau et de Tortelli, les rapports entre les quantités d'azotate d'argent à employer pour une seule et même quantité d'huile sont de 1 : 10 : 25.

Pour déterminer si, toutes choses égales d'ailleurs, les quantités relatives d'azotate d'argent exercent une influence quelconque sur le résultat final de la réaction Becchi, nous avons fait quelques expériences avec les solutions suivantes :

a) 100 centimètres cubes d'alcool éthylique, 20 centimètres cubes d'éther, 0,5 gramme d'azotate d'argent et 0,05 centimètre cube d'acide azotique.

b) 100 centimètres cubes d alcool éthylique, 20 centimètres cubes d'éther, 5,0 grammes d'azotate d'argent et 0,05 centimètre cube d'acide azotique.

c) 100 centimètres cubes d'alcool éthylique et 5 grammes d'azotate d'argent.

d) 100 » » » amylique et 15 centimètres cubes d'huile de colza.

Les mélanges d'huile et de ces solutions ont été chauffés simultanément pendant 15 minutes au bain-marie, et examinés au bout de ce temps. A titre d'exemple, nous donnons les résultats suivants :

1° 5 centimètres cubes d'huile d'olive, 5 centimètres cubes de solution d huile de colza (*d*) et 5,0 cc. de solution d'azotate d'argent (*a*). Le mélange n'a pas changé d'aspect.

2° 5 centimètres cubes d'huile d'olive, 5 centimètres cubes de solution de colza (*d*), 0,5 cc. de solution d'azotate d'argent (*b*). Coloration légèrement brune, comme si le mélange renfermait environ 15 °/₀ d'huile de coton.

3° 5 centimètres cubes d'huile d'olive, 5 centimètres cubes de solution *d* et 0,5 cc. de solution *b*. Même aspect que dans l'expérience n° 2.

4° 5 centimètres cubes d'huile d'olive, 5 centimètres cubes de solution *d* et 2 centimètres cubes de solution *b*. Coloration gris foncé

5° 5 centimètres cubes d'huile d'olive et 0,5 cc. de solution *c*. Mélange brun, trouble et opaque.

6° 5 centimètres cubes d'huile d'olive et 0,1 à 2 centimètres cubes de solution *c*. Mélange gris sale, opaque Dépôt gris sale.

7° 4,5 cc. d'huile d'olive, 0,5 cc. d'huile de coton et 0,5 cc. de solution *a*. Coloration brunâtre.

8° 4 centimètres cubes d'huile d'olive, 0,5 cc. d'huile de coton et 5 centimètres cubes de solution *a*. Brun foncé.

9.5	centimètres	cubes	d'huile de	noix,	0,05	centimètre	cube de	solution	*a*.	Mélange jaunâtre, limpide.
10,5	»	»	»	»	0,05	»	»	»	*c*	Peu foncé, limpide.
11,5	»	»	»	»	0,01	»	»	»	*c*.	Un peu plus foncé que le précédent, limpide.
12,5	centimètres	cubes	d'huile de	noix,	0,05	centimètre	cube de	solution	*c*.	Jaune brunâtre, trouble.
13,5	»	»	»	»	0,05	»	»	»	*c*.	Brun foncé. opaque
14,5	»	»	»	»	1,0	»	»	»	*c*.	Brun noir sale, opaque.

Ces expériences montrent d'une manière frappante que, toutes choses égales d'ailleurs, les quantités

relatives d'azotate d'argent exercent une très grande influence sur le résultat final de la réaction Becchi. Cette influence se manifeste dans toutes les expériences, en présence et en l'absence d'huile de colza et d'acide azotique libre, avec l'huile d'olive pure ou mélangée d'huile de coton.

Par les six dernières expériences avec l'huile de noix il est facile de voir que, toutes choses égales d'ailleurs, l'augmentation des proportions relatives d'azotate d'argent a pour résultat d'augmenter considérablement la sensibilité de l'huile à l'action de l'azotate d'argent, de sorte que même l'huile d'olive pure et l'huile de noix réagissent plus ou moins par suite de réactions secondaires avec la solution de ce sel.

La réaction est d'autant plus intense que la proportion relative d'azotate d'argent est plus grande. La divergence d'opinions quant à la sûreté et à la sensibilité de la réaction Becchi est sans doute due à ce que les différents expérimentateurs qui ont étudié celle-ci n'ont pas tenu compte de ces deux facteurs importants — influence de l'acide azotique et influence des proportions relatives d'azotate d'argent.

En nous basant sur de nombreuses expériences dont nous venons de citer quelques-unes, nous sommes arrivés à la conclusion que, parmi les différentes modifications de la réaction Becchi pour l'identification de l'huile de coton, celle de la « commission scientifique » italienne donne les résultats les plus sûrs. Nous n'avons pas étudié la question de savoir jusqu'à quel point la dernière modification apportée par Tortelli et Ruggeri à la réaction Becchi possède effectivement les avantages qu'elle revendique. Toutefois, cette modification est trop compliquée pour être généralement adoptée dans la pratique, quand on a la réaction Halphen qui est à la fois simple, sensible et sûre.

Les chimistes s'accordent à reconnaître que la réaction, découverte il y a deux ans par Halphen, pour l'identification de l'huile de coton, est plus sûre et plus sensible que la réaction Becchi. Il n'y a désaccord que quant à la limite de sensibilité et au mode opératoire. Suivant Halphen, on opère l'essai en chauffant pendant 15 minutes au bain-marie, saturé de sel marin, volumes égaux d'huile, d'alcool amylique et de sulfure de carbone contenant 1 % de soufre. Dernièrement, P. Soltsien a modifié le procédé Halphen en supprimant l'emploi d'alcool amylique, réduisant au cinquième la proportion de sulfure de carbone et chauffant au bain-marie ordinaire.

Le fait que la réaction se produit aussi lorsqu'on chauffe le mélange au bain-marie simple a été confirmé par nos expériences. Nous avons trouvé que la réaction avait également lieu lorsque l'éprouvette contenant le mélange de volumes égaux d'huile de coton, d'alcool amylique et de sulfure de carbone contenant 1 % de soufre était exposée pendant longtemps aux rayons directs du soleil. La coloration caractéristique rouge se produirait plus ou moins rapidement suivant l'intensité de l'insolation. Ainsi, dans une expérience faite au moment où le soleil brillait très fort, déjà au bout d'une demi-heure on pouvait observer la formation d'une coloration nettement appréciable. Au bout de 3 heures, le mélange a pris une belle coloration rouge cerise, comme s'il avait été chauffé pendant une demi-heure au bain-marie

Dans une autre expérience, faite par un temps moins beau, la coloration rouge cerise n'est apparue qu'au bout de 6 heures. Toutefois, la réaction Halphen se produit même à la lumière diffuse lorsqu'on abandonne le mélange pendant quelques jours à la température ordinaire. Bien que, dans ce cas, la réaction soit lente à se produire, elle arrive cependant à son terme normal, c'est-à-dire à la coloration rouge cerise. Il en résulte que, dans la réaction Halphen, la chauffe n'est pas une condition essentielle : elle ne fait qu'accélérer la réaction.

Suivant Soltsien, la réaction Halphen aurait aussi lieu en l'absence d'alcool amylique. Pour déterminer l'influence de l'alcool amylique, qui avait été proposé par Halphen comme dissolvant indifférent, nous avons institué des expériences comparatives. Les mélanges ci-dessous ont été chauffés au bain-marie bouillant pendant l'espace de temps spécifié dans chaque cas.

L'alcool amylique était chimiquement pur, et le sulfure de carbone renfermait 1 % de soufre.

1° 5 centimètres cubes d'huile de coton, 5 centimètres cubes de sulfure de carbone et 5 centimètres cubes d'alcool amylique. Au bout d'une minute, faible coloration rose ; au bout de 20 minutes coloration rouge cerise.

2° 5 centimètres cubes d'huile de coton, 5 centimètres cubes de sulfure de carbone, point d'alcool amylique. Au bout de 1 minute, pas de changement, au bout de 20 minutes, coloration orangé rougeâtre.

3° 5 centimètres cubes d'huile de coton, 1 centimètre cube de sulfure de carbone, 5 centimètres cubes d'alcool amylique. Au bout de 20 minutes, coloration rouge cerise.

4° 5 centimètres cubes d'huile de coton, 1 centimètre cube de sulfure de carbone, point d'alcool amylique. Au bout de 20 minutes, coloration un peu moins rougeâtre que dans l'expérience n° 2.

5° 5 centimètres cubes d'huile d'olive, 5 centimètres cubes de sulfure de carbone, 5 centimètres cubes d'alcool amylique et 0,05 cc. d'huile de coton. Au bout de 1 heure, coloration rose.

6° 5 centimètres cubes d'huile d'olive, 5 centimètres cubes de sulfure de carbone, point d'alcool amylique, 0,05 cc. d'huile de coton. Au bout de 1 heure pas de changement.

7° 10 centimètres cubes d'huile de noix, 5 centimètres cubes de sulfure de carbone, 10 centimètres cubes d'alcool amylique, 0,3 cc. d'huile de coton. Au bout de 30 minutes, coloration rouge clair.

8° 10 centimètres cubes d'huile de noix, 5 centimètres cubes de sulfure de carbone, point d'alcool amylique, 0,3 cc. d'huile de coton. Au bout de 30 minutes, coloration orangé rougeâtre.

Ces résultats montrent que l'alcool amylique n'est pas superflu dans la réaction Halphen, lorsqu'on opère dans les conditions indiquées plus haut. Mais on ne sait pas encore en quoi consiste son action. Le fait que son influence reste encore appréciable lorsque la réaction Halphen est opérée au soleil en vase hermétiquement clos montre clairement que cette action ne consiste pas simplement à retenir dans le mélange une portion du sulfure de carbone et à rendre ainsi possible la chauffe sans volatilisation totale de ce dissolvant. Parmi les expériences relatives à cette question, nous mentionnerons les deux suivantes :

1° Un mélange de 5 centimètres cubes d'huile de coton, de 5 centimètres cubes de sulfure de carbone et de 5 centimètres cubes d'alcool amylique a été exposé au soleil dans des éprouvettes hermétiquement bouchées à l'émeri. Au bout d'une demi-heure, le mélange a commencé à rougir ; au bout de 1 heure, il présentait une coloration rouge très accentuée ; au bout de 3 heures, il était rouge cerise.

2° 8 centimètres cubes d'huile de coton et 5 centimètres cubes de sulfure de carbone ont été exposés, en même temps que le mélange précédent, au soleil, dans une éprouvette hermétiquement bouchée à l'émeri. Au bout de 1 heure, le mélange était jaunâtre, sans aucune nuance rouge ; au bout de 3 heures, il a pris une coloration orangé rougeâtre.

Ces expériences montrent qu'il est avantageux d'employer l'alcool amylique recommandé par Halphen, alors même qu'on opère en vase clos, où la volatilisation du sulfure de carbone ne peut pas avoir lieu. La modification de Soltsien doit donc être considérée comme peu justifiée.

Suivant Halphen, la coloration rouge qui se produit dans sa réaction est due à l'action du sulfure de carbone sur l'huile de coton, tandis que la présence de soufre dans le sulfure de carbone n'a pour effet que d'augmenter l'intensité de la coloration. Pour vérifier cette manière de voir, nous avons fait les expériences suivantes :

Un mélange de 5 centimètres cubes d'huile de coton et de 5 centimètres cubes d'alcool amylique a été partagé en trois portions égales qui ont été placées dans trois éprouvettes. La première éprouvette a reçu en outre 0,25 gr. de fleur de soufre, la deuxième 5 centimètres cubes de sulfure de carbone pur, et la troisième 0,25 gr. de fleur de soufre et 5 centimètres cubes de sulfure de carbone. Les trois éprouvettes ont été chauffées pendant 10 minutes au bain-marie saturé de sel marin. Au bout de ce temps, la troisième éprouvette présentait une coloration rouge cerise, la deuxième, une coloration rouge très faible et la première, une coloration jaune citron Le même résultat a été obtenu en chauffant les mélanges pendant un espace de temps plus prolongé. Dans un cas, le mélange qui ne contenait que de l'huile et de la fleur de soufre (sans sulfure de carbone) est même resté complètement inaltéré. Les mêmes résultats ont encore été obtenus en exposant les mélanges à l'action des rayons solaires, au lieu de les chauffer. Le mélange qui contenait du sulfure de carbone et du soufre devenait toujours rouge foncé, tandis que celui qui renfermait du soufre sans sulfure de carbone ne prenait qu'une coloration jaune ou jaune rougeâtre.

Ces expériences montrent que quelquefois le sulfure de carbone peut seul produire une coloration rouge peu intense dans la réaction Halphen. Mais, pour obtenir la coloration rouge intense qui est seule caractéristique, le concours du soufre est indispensable. L'augmentation de la teneur en soufre du sulfure de carbone n'a pas donné de résultat appréciable. Dans quelques cas, elle exerce même une influence préjudiciable en diminuant la sensibilité de la réaction.

La sûreté de la réaction Halphen, constatée par Soltsien, Holde, Mazhar, etc., a été aussi confirmée par nos expériences. Nous avons opéré sur l'huile d'olive, l'huile de noix, l'huile de lin, l'huile de pavot, l'huile d'arachide en variant les conditions des expériences. Aucune de ces huiles n'a donné la coloration caractéristique. Il convient d'effectuer l'essai comme l'indique Halphen ; mais, comme l'a constaté Soltsien, on peut sans inconvénient remplacer le bain-marie saturé de sel marin par le bain-marie ordinaire.

Dans des huiles claires, on peut encore déceler avec certitude, au moyen de cette réaction, la présence de 0,5 $^0/_0$ d'huile de coton. Nous considérons cette proportion comme limite de sensibilité de la réaction Halphen.

Détermination de l'indice de brome des huiles

Par **M. Parker C. Mc. Ilhiney.**

(*The Journal of the American Chemical Society*, 1899, p. 1084).

Il y a quelques années, l'auteur (1) proposait une méthode d'analyse des corps gras tendant vers le même but que le procédé Hübl, c'est-à-dire la détermination des composés non saturés dans les graisses et les huiles.

Quelque temps après, Hehner (2) a appelé l'attention sur le fait que M. Allen (3) avait déjà décrit une méthode analogue pour l'analyse des huiles de schistes. Ce fait avait totalement échappé à l'auteur, qui présente ses excuses à M. Allen de n'avoir pas mentionné son travail.

De nouvelles expériences instituées sur la méthode ont démontré que les résultats qu'elle fournit ont plus de valeur que ceux du procédé Hübl et, dernièrement, les détails de la nouvelle méthode ont été modifiés de manière à rendre l'opération plus facile et expéditive. En peu de mots, la méthode consiste à ajouter à une quantité déterminée de corps gras ou de résine, contenue dans un flacon bouché à l'émeri, un excès d'une solution titrée de brome dans le tétrachlorure de carbone et, la réaction terminée, à doser le brome en excès en ajoutant une solution aqueuse d'iodure de potassium et titrant avec l'hyposulfite de soude. L'acide bromhydrique qui pourrait s'être formé est dosé dans la solution aqueuse. La proportion de brome trouvée à l'état d'acide bromhydrique est désignée sous le nom d'« indice de substitution » et la quantité totale de brome absorbé, moins deux fois l' « indice de substitution », représente « l'indice d'addition de brome ».

Dans mon premier travail, je n'ai pas tenu compte de la vitesse avec laquelle le brome agit sur les

(1) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, t. XVI, p. 275.
(2) *Analyst*, t XX, p. 40 (1898).
(3) *Commercial organic analysis*, t. II, p. 383.

corps gras. Les recherches, instituées en vue d'élucider cette question, ont démontré que lorsque le corps gras était traité avec deux fois la quantité de brome qu'il pouvait fixer, la réaction s'accomplissait en une minute ; les indices d'addition n'augmentaient pas, même après quelques heures de réaction. Ceci est conforme au fait, constaté par Hehner et Mitchel, que la réaction est instantanée. L'opération peut donc être exécutée très rapidement.

Les objections que soulève le procédé Hübl peuvent être formulées comme suit :

1° La solution d'iode et de chlorure mercurique n'est pas stable. Fraichement préparée, la solution oscille dans son action pendant les premières heures, et ensuite sa force diminue régulièrement. Il en résulte que plusieurs heures doivent être employées à préparer le réactif, avant que l'analyse proprement dite puisse être effectuée.

2° La réaction entre l'huile et le réactif n'est pas instantanée. En fait, plusieurs heures sont nécessaires pour la rendre complète. Avec les huiles siccatives, il faut au moins 18 heures. Ceci retarde encore l'analyse.

3° Le procédé ne fait pas de distinction entre l'iode absorbé par addition et l'iode absorbé par substitution. Lorsqu'on a affaire à des glycérides purs, le défaut n'est pas aussi sérieux que dans le cas d'huiles hydrocarbonées ou de résines, qui absorbent pour la plupart l'iode par substitution de l'halogène à l'hydrogène. La durée de l'opération exerce sur la quantité d'iode absorbé une influence beaucoup plus considérable dans ce dernier cas que dans le cas de glycérides purs, ce qui fait que la durée de la réaction doit être fixée arbitrairement. Ce défaut de la méthode est surtout marqué dans l'analyse des résines. Le manque de distinction entre l'addition et la substitution dans le procédé Hübl conduit encore à l'anomalie suivante : c'est que les substances qui se comportent tout à fait différemment avec les halogènes, par exemple les résines et l'huile de lin, peuvent donner les mêmes indices d'iode.

La supériorité du brome sur l'iode comme réactif dans l'analyse des corps gras a été démontrée clairement pendant les trois dernières années. Un procédé proposé par Hehner et Mitchel [1], et dans lequel la chaleur dégagée dans la réaction entre le brome et les corps gras est mesurée, semble posséder des mérites appréciables au point de vue de la rapidité, surtout lorsqu'on a à analyser un grand nombre d'échantillons à la fois. Mais cet avantage est moins marqué lorsque le nombre d'échantillons est restreint. La nouvelle méthode Hehner prête le flanc à la même objection que la méthode Hübl en ce qu'elle ne permet pas de distinguer l'iode de substitution de l'iode d'addition. De plus, l'erreur de l'observation thermométrique est multipliée par 5 lors du calcul de l'indice Hübl.

La méthode proposée par l'auteur semble aussi présenter l'avantage d'être rapide. Pour déterminer l'indice de substitution de brome, l'acidité de la solution aqueuse, séparée du tétrachlorure de carbone après le titrage avec l'hyposulfite de soude, a été dosée en employant l'orangé de méthyle comme indicateur. Des expériences ont été instituées en vue de comparer les résultats obtenus avec l'orangé de méthyle et le lacmoïde comme indicateurs, à ceux fournis par le dosage iodométrique de l'acide au moyen d'iodate et d'iodure de potassium. Ces expériences ont montré que, pour un certain nombre d'huiles, il y avait peu ou point de différence entre les nombres obtenus. Par contre, avec d'autres huiles, la réaction finale de l'orangé de méthyle était très indistincte et le lacmoïde a donné des nombres trop élevés. Ce fait était incontestablement dû à la présence d'acides gras dans la solution. Il convient donc d'opérer la détermination iodométrique comme il a été proposé par Schweitzer et Lungwitz [2], vu surtout qu'elle n'exige pas la séparation du liquide aqueux et du tétrachlorure de carbone et que la même solution d'hyposulfite sert à déterminer le brome en excès et l'acide bromhydrique.

La méthode, telle qu'elle est employée à présent, consiste à introduire une quantité déterminée d'huile dans un flacon bouché à l'émeri, à ajouter 10 centimètres cubes de tétrachlorure de carbone, pour dissoudre l'huile, et 20 centimètres cubes d'une solution 1/3 n. de brome dans le tétrachlorure de carbone. Pour remplir la pipette de 20 centimètres cubes de la solution de brome, il est inutile de recourir à des arrangements spéciaux pour éviter l'introduction des vapeurs de brome dans la bouche. Un simple tube de caoutchouc suffit ; 20 centimètres cubes de la même solution de brome sont ajoutés à 10 centimètres cubes de tétrachlorure de carbone, et le mélange est titré avec la solution d'hyposulfite de soude. Le titrage à blanc sert à établir le titre de la solution de brome.

Le mélange d'huile en solution dans le tétrachlorure de carbone et de brome est abandonné à lui-même pendant 1 à 2 minutes et additionné de 20 à 30 centimètres cubes d'une solution à 10 °/₀ d'iodure de potassium, suivant l'excès de brome en présence. Bien entendu, un excès d'iodure de potassium ne nuit pas. Pour éviter toute perte de brome ou d'acide bromhydrique, on passe sur le goulot du flacon un tube de caoutchouc qui forme rigole autour du bouchon.

Il convient aussi de refroidir le flacon en le plaçant dans de la glace pilée. Dans la rigole formée par le tube de caoutchouc, on verse la solution d'iodure de potassium et on soulève un peu le bouchon. Si le flacon a été préalablement refroidi par la glace, la solution d'iodure de potassium est aspirée dans le flacon, et s'il n'a pas été refroidi, l'air déplacé traverse la solution et y abandonne la vapeur de brome ou d'acide bromhydrique qu'il avait entraînée. Ayant introduit dans le flacon une quantité suffisante de solution d'iodure de potassium, on agite le mélange pour assurer la complète absorption du brome et de l'acide bromhydrique. On titre alors l'iode au moyen d'une solution décinormale d'hyposulfite de soude et, le titrage terminé, on ajoute 5 centimètres cubes d'une solution à 2 °/₀ et neutre d'iodate de potasse. L'iodate ajouté met en liberté une nouvelle quantité d'iode qui représente l'acide bromhydrique formé par substitution. Le titrage de cette nouvelle quantité d'iode fournit l'indice de substitution de brome. Dans un essai à blanc, on détermine, s'il y a lieu, l'acidité de la solution d'iodate de potasse en traitant celle-ci par une quantité mesurée de solution d'iodure de potassium, titrant l'iode au moyen d'hyposulfite de soude et défalquant le nombre obtenu du résultat du dosage de l'acidité dans l'essai principal.

(1) *Analyst*, t. XX, pp. 49 et 146 (1895) ; *J. Soc. chem. ind.*, t. XVI, pp. 87 et 309 (1897).
(2) *Journ. Soc. chem. ind.*, 1895, p. 130.

Il faut également s'assurer que l'iodure de potassium, la solution d'hyposulfite et l'eau employée présentent une réaction neutre.

La réaction entre le brome et les huiles paraît être instantanée en ce qui concerne le brome fixé par addition, mais il semble probable que la substitution est influencée par la durée de la réaction entre le brome et le corps gras. Cette influence n'a pas encore été déterminée exactement, mais l'erreur qui en résulte ne doit pas être sérieuse. D'ailleurs, les expériences instituées dans cette voie ne tarderont pas à élucider ce point.

Sous sa forme actuelle, le procédé qui vient d'être décrit présente les avantages suivants :

1° La solution de brome n'est pas sujette à perdre de son titre et peut être conservée prête à l'usage. Elle est en outre très facile à préparer ;

2° Le procédé n'exige que le temps nécessaire pour effectuer la pesée et le titrage, la réaction entre le brome et le corps gras étant presque instantanée ;

3° L'absorption d'halogène par addition est déterminée séparément de l'absorption par substitution, ce qui fournit des indications additionnelles sur la nature de la substance ;

4° Le dissolvant employé (tétrachlorure de carbone est facile à récupérer, et le brome n'est pas cher, de telle sorte que le procédé entier est beaucoup moins coûteux que le procédé Hübl.

	Indice d'iode (Hübl)	Indice de brome calculé d'après l'indice d'iode	Absorption de brome °/₀	Indice d'addition de brome	Indice de substitution de brome	Brome obtenu en divisant l'indice de brome calculé par l'indice d'addition observé
Huile de lin crue, vieille de quelques années. 1	166,9	105,2	98,4	95,4	1,5	1,103
Huile de lin crue, vieille de quelques années 2	157,3	99,1	99,2	92,0	1,5	1,000
Huile de lin crue. 3	184,2	116,1	116,1	109,6	3.6	1,039
» » 4	178,6	112,6	108.5	102,2	3.4	1.102
» » 5	185.9	117,2	113,2	109,2	3,2	1 072
» » 6	186,3	117,0	112.2	106,8	2,0	1.098
» » 7	»	»	104,5	97,9	2,9	»
» » 8	»	»	115,1	109,5	2,3	»
» » 9	»	»	114,6	109.4	2 8	»
Moyenne (abstraction faites des nos 1 et 2)	183,8	115,7	112,0	106,6	2,7	1,083
Huile de lin cuite 1	180,4	113,7	106,0	100,8	2,6	1,126
» » 2	183,3	115,5	110,8	105,8	2,5	1,091
» » 3	»	»	105,4	101,2	2.1	»
» » 4	»	»	110,0	103,2	3,4	»
» » 5	»	»	109.8	105,2	2,3	»
» » 6	»	»	113,6	103,0	5,3	»
» » . . . . , 7	»	»	109,2	103,8	2,7	»
» » . . . , ... 8	»	»	110,8	101,0	4.9	»
Moyenne	»	»	109,5	103,0	3,2	»
Huile de pétrole neutre, densité 0,8436 .	»	»	14.4	6,4	4,0	»
Huile de résine 1	»	»	197,6	16,4	90,6	»
» » 2	69,9	90,3	92,3	7,7	92,3	5,231
Huile de résine, marque « mystique ».	»	»	93,7	6,3	43,7	»
» » » « Java ». .	73.3	96,2	101,9	8,3	46.8	5,685
Muhaden oil 1	178,8	112,7	114.5	96,5	9,0	1,169
» » 2	170,4	107,4	107,3	92.3	7,5	1,164
» » 3	175.4	110,6	110,1	97,9	6,1	1,129
Moyenne	174,9	110,2	110,6	95,6	7,5	1,159
Huile de maïs	»	»	76,2	73,8	1,2	»
» »	»	»	75,8	73,2	1,3	»
» »	»	»	75.4	71,6	1.9	»
Moyenne	»	»	75,8	72,9	1,5	»
						»
Huile de coton	»	»	65,8	62,2	1,8	»
Térébenthine . , ...	»	»	226,1	166,1	50.0	»
Benzine, d = 0,741.	»	»	51,5	15,1	18.0	»
» d = 0.733. . , ...	»	»	6,3	2.7	1,8	»
Résine pour vitres	»	»	161,4	8,0	76 7	»
Résine noire	»	»	135,4	5,4	65,0	»
Huile de noix de coco de Ceylan . .	»	»	5,36	4,7	0,33	»
Suif obtenu an laboratoire	»	»	24,0	21,48	1,26	»
Paraffine dure	»	»	3,55	1,43	1,06	»

Les nombres du tableau ci-dessus ont été obtenus avec des échantillons de différentes huiles qui représentent différentes classes de corps gras.

Les nombres consignés dans la dernière colonne, et obtenus en divisant les indices de brome calculés par les indices d'addition déterminés, représentent, en tant qu'ils excèdent le nombre de 1 000, la valeur de la substitution qui a lieu dans le procédé Hübl.

Sur la présence de composés organiques chlorés et la non-existence de composés sulfurés dans l'huile de coton.

Par **M. P. Raïkow.**

(*Chemiker-Zeitung*, 1899, p. 769).

Ayant trouvé, il y a quelque temps, que le soufre pouvait facilement être décelé dans les substances organiques au moyen d'un mélange phloroglucine-vanilline, l'auteur a aussi soumis à l'essai à la phloroglucine-vanilline différentes huiles d'origine végétale. Parmi les huiles essayées, l'huile de coton a donné la coloration rouge caractéristique d'une manière très accentuée. fait qui tendait à confirmer l'assertion de Dupont (1) relative à la présence de composés sulfurés dans l'huile de coton. Comme l'huile d'olive et l'huile de noix ne donnaient pas trace de coloration rouge, l'auteur a cru trouver dans cette réaction la base d'une nouvelle méthode pour la recherche de l'huile de coton dans d'autres huiles. Des recherches plus approfondies ont cependant démontré que la coloration rouge produite dans l'huile de coton par le mélange phloroglucine-vanilline était due, non pas à des composés sulfurés, mais à des composés chlorés.

La présence du chlore est facile à déceler en faisant brûler de l'huile de coton et recueillant les produits de combustion dans un gobelet humecté de potasse caustique exempte de chlore et de soufre. Après avoir rincé le gobelet et acidulé la solution par l'acide azotique pur, on précipite par l'azotate d'argent. Pour déceler la présence du soufre, on fait bouillir la solution obtenue comme il vient d'être dit, on l'acidule et on ajoute une solution de chlorure de baryum.

Dans un grand nombre d'expériences faites avec des huiles de coton de différente provenance, l'auteur a toujours constaté que les produits de combustion des huiles renfermaient de l'acide chlorhydrique et étaient entièrement exempts d'acide sulfurique. Ce résultat est en désaccord avec les recherches de Dupont, qui affirme avoir retiré de l'huile de coton un composé soufré.

Pour tirer au clair cette question. l'auteur a répété les expériences de Dupont. 100 centimètres cubes d'huile de coton ont été traités pendant plusieurs heures par un courant de vapeur, et 200 centimètres cubes de la portion condensée ont été recueillis. Une autre portion d'huile de coton a été traitée de la même manière, et les liquides condensés réunis — 400 centimètres cubes environ — ont été épuisés par l'éther. L'extrait éthéré a fourni environ 0,2 cc. d'une huile. Celle-ci a été détruite par ébullition avec du chlorate de potasse et de l'acide azotique, le liquide a été filtré et traité par une solution de chlorure de baryum. Pas une trace d'acide sulfurique n'a pu être ainsi décelée. Plusieurs autres expériences ont donné le même résultat Il est donc établi que les huiles de coton examinées par l'auteur ne renfermaient pas de composé sulfuré et contenaient par contre un composé chloré

Pour déterminer la nature du composé chloré, les expériences suivantes ont été faites :

1° 20 centimètres cubes d'huile de coton ont été agités avec 20 centimètres cubes d'eau pure, et le mélange a été abandonné à lui-même jusqu'à complète clarification. La couche aqueuse a été soutirée et filtrée plusieurs fois sur des filtres humides. L'eau tout à fait limpide présentait une réaction faiblement acide et ne se troublait ni par l'azotate d'argent. ni par le chlorure de baryum.

Après plusieurs lavages à l'eau, l'huile de coton a été brûlée et les produits de combustion ont donné sans changement appréciable la réaction avec la phloroglucine-vanilline Le même résultat a été obtenu en répétant l'expérience avec d'autres huiles. Il en résulte que le composé chloré contenu dans l'huile de coton ne peut pas être extrait par l'eau. Il n'est donc ni de l'acide chlorhydrique libre, ni un sel métallique soluble dans l'eau.

2° 10 centimètres cubes d'huile de coton ont été bien agités avec 10 centimètres cubes d'alcool éthylique. Après la séparation de la couche alcoolique, une portion de celle-ci a été traitée par le mélange phloroglucine-vanilline. Il ne s'est pas formé trace de coloration rouge, tandis que l'huile traitée a donné la coloration caractéristique d'une manière aussi intense qu'avant le traitement. Le composé chloré de l'huile de coton est donc complètement insoluble dans l'alcool.

3° Après 8 heures de traitement par la vapeur à 100°, l'huile de coton a donné la même coloration rouge avec la phloroglucine-vanilline que l'huile non traitée.

4° Il ne restait qu'à déterminer la manière dont l'huile de coton se comportait avec la vapeur d'eau fortement surchauffée. 250 centimètres cubes d'huile de coton ont été traités pendant 4 heures par un courant de vapeur qui traversait préalablement l'appareil Lassar-Kohn pour la surchauffe de la vapeur. L'eau condensée renfermait 1 centimètre cube environ d'huile qui était composée principalement d'huile de coton entraînée par le courant de vapeur. L'huile extraite au moyen d'éther de l'eau condensée a été complètement détruite par chauffage avec du chlorate de potasse et de l'acide azotique, la solution obtenue a été filtrée plusieurs fois sur des filtres humides et traitée par une solution de chlorure de baryum. Il ne s'est pas formé trace de sulfate de baryte.

Il résulte de cette expérience que l'huile examinée ne contenait point de composé sulfuré volatil dans un courant de vapeur surchauffée.

---

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1895, p. 696.

L'huile qui restait dans le ballon, ainsi que celle extraite de l'eau condensée donnaient toutes les deux une coloration rouge avec la phloroglucine-vanilline. Mais, dans le dernier cas, la coloration était beaucoup plus intense que dans le premier, ce qui tend à prouver que le composé chloré de l'huile de coton se volatiliserait jusqu'à un certain point dans un courant de vapeur fortement surchauffée. Mais on ne sait pas encore si on peut arriver à séparer complètement ce composé chloré en traitant l'huile de coton par la vapeur surchauffée.

L'huile d'olive et l'huile de noix, qui ne donnent pas de coloration avec le mélange phloroglucine-vanilline, sont exemptes de chlore et de soufre. Ce fait confirme les résultats des recherches de William Fox et D. Riddick (1) qui ont brûlé de grandes quantités d'huile d'olive et trouvé que les produits de combustion ne contenaient pas de soufre. Il est en désaccord avec l'assertion de Dupont et Charabot qui prétendent avoir retiré de l'huile d'olive, au moyen d'un courant de vapeur, un composé sulfuré.

Parmi les huiles qui donnent la coloration caractéristique avec le mélange phloroglucine-vanilline, l'huile de colza et l'huile de navette contiennent du soufre et sont exemptes de chlore. En traitant ces huiles par un courant de vapeur, l'auteur a retiré de l'eau de condensation une petite quantité d'huile qui, détruite par l'acide sulfurique et le chlorate de potasse, a fourni des quantités notables d'acide sulfurique.

En admettant que les résultats décrits plus haut soient d'ordre général, c'est-à-dire que toute huile de coton renferme des composés chlorés organiques, on peut baser là-dessus un procédé pour l'identification de cette huile. Les expériences instituées dans cette voie par l'auteur, ont donné des résultats satisfaisants. Dans le cas de falsifications grossières, il suffit de rechercher le chlore soit au moyen du mélange phloroglucine-vanilline, soit par le procédé décrit plus haut, c'est-à-dire en faisant brûler l'huile et recueillant les produits de combustion dans un gobelet humecté de potasse caustique. Mais lorsqu'il s'agit d'une huile peu falsifiée, il est nécessaire de brûler des quantités plus grandes d'huile, et dans ce cas, les produits de combustion ne peuvent être recueillis que par aspiration et passage à travers un flacon laveur contenant une lessive de potasse. La quantité d'huile à brûler dépend naturellement de sa teneur en huile de coton. Ainsi, dans une expérience avec une huile d'olive contenant 6 % d'huile de coton, il a suffi de brûler 1 centimètre cube du mélange pour pouvoir déceler dans les produits de combustion la présence de chlore. Avec une huile d'olive aditionnée de 1 % d'huile de coton, il a fallu brûler 5 centimètres cubes d'huile pour arriver à démontrer la présence du chlore.

Etant donné que, lors de la combustion des composés chlorés et bromés organiques, l'halogène se retrouve toujours à l'état d'hydracide qu'il est facile de recueillir, on peut doser le chlore et le brome dans les huiles par la méthode qui vient d'être décrite.

Les quantités de chlore dans les huiles de coton de différente provenance varient dans une large mesure. On ne saurait dire avec certitude si les composés chlorés préexistent dans l'huile de coton, ou se forment lors de la purification de celle-ci.

Dosage des corps gras dans le beurre par le procédé acidobutyrométrique de N. Gerber.

Par **M. J. Werder.**

(*Chemiker-Zeitung*, 1899, p. 1028).

Les ordonnances de différents cantons suisses, concernant le commerce des produits alimentaires, spécifient que le beurre « doux », c'est-à-dire non fondu, doit renfermer au moins 82 % de graisse de beurre pure. Cette spécification a passé dans le « Traité suisse des produits alimentaires » récemment publié par l'Association des Chimistes analystes suisses. D'après les indications de ce traité, le dosage de la graisse dans le beurre est effectué en introduisant un échantillon moyen de 5 grammes de beurre, mélangé avec du sable ou avec du verre pilé, dans une capsule de papier à filtrer, faisant sécher à l'étuve et épuisant ensuite par l'éther dans l'appareil Soxhlet. Etant donné que cette méthode est très compliquée, on conçoit que, dans la plupart des laboratoires d'analyse, le dosage de la graisse soit totalement négligé malgré les ordonnances, à moins qu'il ne s'agisse d'une question spéciale.

Néanmoins, l'adoption générale du dosage de la graisse dans l'analyse du beurre paraît très désirable. En nous plaçant à ce point de vue, nous avons salué avec satisfaction la méthode proposée par M. N. Gerber à Zurich. en 1896, pour le dosage acidobutyrométrique de la graisse dans le beurre Pour opérer le dosage, on emploie des butyromètres ouverts aux deux extrémités. L'ouverture supérieure est fermée par un bouchon plein, l'ouverture inférieure l'est par un bouchon de caoutchouc percé d'un trou et portant un petit gobelet d'environ 1 centimètre cube de contenance. Sur un échantillon moyen de 10 à 20 grammes de beurre bien mélangé dans un mortier, on prélève une petite portion que l'on pèse dans le gobelet, on introduit celui-ci, avec le bouchon qui le porte, dans le butyromètre, et, par l'ouverture supérieure de celui ci, on verse 12 centimètres cubes d'eau froide, 1 centimètre cube d'alcool amylique et 6,5 cc. d'acide sulfurique de 1,820 à 1,825 de densité.

Les résultats que nous avons ainsi obtenus ne nous ont pas donné satisfaction. Au lieu de deux couches complètement et nettement distinctes, telles qu'on les a dans le dosage de la graisse dans le lait, dosage effectué d'une manière analogue, nous avons fréquemment observé la formation de trois couches, dont la moyenne restait trouble malgré la chauffe et s'intercalait entre la couche acide et la couche amylique en rendant impossible la lecture des indications du butyromètre. Mais, même dans les cas où il n'y avait que deux couches (nous n'avons pu déterminer la cause de la formation ou de la non formation de la couche moyenne), l'observation de la couche amylique ne donnait pas de nombres utilisables. Quelque attrayante que nous ait paru cette méthode simple et expéditive de dosage de la

graisse. nous avons dû l'abandonner à cause des résultats peu satisfaisants qu'elle fournissait, et les appareils récemment renouvelés sont restés sans emploi.

Très probablement, d'autres chimistes sont arrivés à des conclusions analogues, car vers la fin de l'année dernière, Gerber a publié dans une brochure une nouvelle modification de sa méthode. Nous n'entrerons pas dans les détails de cette modification. Comparée à l'ancienne méthode, la nouvelle diffère en ce que la quantité de substance à employer pour l'analyse est considérablement plus grande (5 grammes environ au lieu de 1 gramme). La quantité d'alcool amylique reste la même (1 centimètre cube), mais l'addition d'eau est supprimée et on emploie 20 centimètres cubes d'acide sulfurique de 1,50 de densité.

Ces changements ont rendu nécessaire l'emploi d'une nouvelle forme de butyromètre. Avant de commander de nouveaux butyromètres, nous avons cherché à utiliser nos anciens appareils. Nous avons introduit dans ceux-ci 1 gramme de substance, 18 centimètres cubes d'acide sulfurique de 1,50 de densité et 1 centimètre cube d'alcool amylique, et obtenu une séparation irréprochable de la graisse. En multipliant les résultats ainsi obtenus par 1,09 ou, mieux encore, par 1,094, on arrive à des nombres qui, comme le montrent les exemples suivants, s'accordent très bien avec les résultats gravimétriques :

Echantillons numéros	1	2	3	4	5
Teneur en graisse déterminée au moyen de l'appareil Soxhlet	86,4	83,2	99,8	86,7	90,8
1) Teneur en graisse déterminée au moyen de l'acido-butyromètre	79 3	76,0	91,6	79,0	83,0
2) Teneur en graisse déterminée par la lecture directe	79,3	76,0	91,0	79,3	82,8
Moyenne	79,3	76,0	91,3	79,1	82,6
Nombre observé × 1,09	86,4	82,8	99,5	86,2	90,2
Différence entre Soxhlet et Gerber	+ 0,4	+ 0,4	+ 0,3	+ 0,5	+ 0,6

Les échantillons n°s 1 et 4 avaient été prélevés sur des beurres de marché ordinaires, le n° 2 contenait un excès d'eau, le n° 3 était un beurre dit « bouilli » le n° 5 était un mélange de n°s 1 et 3.

A titre d'essai, nous avons fait venir un certain nombre de nouveaux butyromètres arrangés pour 5 grammes de substance et nous avons examiné la série de beurres de marché gravimétriquement et acidobutyrométriquement. Voici les résultats obtenus :

Nos	Teneur en graisse (procédé Soxhlet) %	Teneur en graisse. (Procédé acidobutyrométrique) %			Différence entre Soxhlet et Gerber %
		1	2	Moyenne	
1	86,5	86,8	86,9	86,85	— 0,35
2	87,0	87,3	87,6	87,45	— 0,45
3	86,4	86,3	86,0	86,15	+ 0,25
4	88,8	88.7	88,4	88.55	+ 0,25
5	88,3	88,1	88,0	88,05	+ 0,21
6	Beurre bouilli	99,5	99.7	99,65	»
7	» »	100,0	100,1	100.05	»
8	86,6	86.4	86,7	86,40	+ 0,20
9	88.8	88,8	88,4	88,50	+ 0.30
10	88,8	89,1	88,7	88,90	— 0,10
11	86,7	87,0	87,2	87,10	— 0,40
12	89,2	89,5	89,2	89,35	— 0,15
13	90.0	90,3	90,6	90,45	— 0,45
14	84,9	84,8	85,1	84,95	— 0,05

Les différences entre les résultats de deux dosages de la graisse par le procédé acidobutyrométrique dans un seul et même échantillon de beurre sont considérablement plus accentuées que les différences observées dans l'analyse du lait par le même procédé. Mais, pour l'analyse commerciale, ce degré d'approximation est amplement suffisant. La méthode Gerber mérite d'obtenir droit de cité dans les laboratoires d'analyse.

L'Industrie de l'huile d'olive en Portugal (*Comm. Intelligence*, 1899).

Cette industrie est loin d'être satisfaisante, et tous ceux qui désirent consommer de bonne huile en Portugal sont obligés de l'importer de France ou d'Italie. L'exportation des huiles portugaises est à peu près nulle, bien que ce pays produise une abondante quantité d'olives. Mais celles-ci sont mal utilisées, faute de bonnes machines, comme il en existe par exemple, dans le Midi de la France et en Italie.

Ce sujet devrait être pris en considération et il serait utile qu'une enquête économique fût faite par ceux que cette question industrielle intéresse.

Nouvelles réactions de l'huile de Sésame.

Par **M. Ferdinand Breinl.**

(*Chemiker Zeitung*, 1899, p. 647).

La réaction furfurolique de l'huile de sésame se produit non seulement avec le concours de l'acide chlorhydrique concentré, mais encore en présence d'autres agents de déshydratation, comme, par exemple, l'acide sulfurique étendu d'eau ou d'acide acétique glacial. Etant donné que, dans les mêmes conditions, le furfurol contracte avec les phénols, les amines aromatiques, les albuminoïdes et leurs produits de décomposition, de même qu'avec différents corps gras, des combinaisons qui sont elles-mêmes colorées ou peuvent être transformées en matières colorantes par oxydation, il était à supposer que la réaction Baudoin avait pour base une condensation aldéhydique de cette nature. Cette supposition a été confirmée par le fait que d'autres aldéhydes, de préférence des aldéhydes aromatiques, donnent avec l'huile de sésame, en présence d'acide chlorhydrique concentré ou d'acide sulfurique suffisamment étendu, des phénomènes de coloration très marqués Parmi les aldéhydes de la série grasse, l'auteur a employé en premier lieu l'aldéhyde formique et l'aldéhyde acétique. Aucun de ces aldéhydes n'a fourni de coloration avec l'huile de sésame. Dans la série aromatique, l'auteur a fait des expériences avec les aldéhydes benzoïque, cuminique, cinnamique, ortho et paranitrobenzoïque, ortho et paraoxybenzoïque, la vanilline et le pipéronal. Agités en solution alcoolique avec de l'huile de sésame en présence d'acide chlorhydrique, tous ces aldéhydes forment des produits de condensation diversement colorés, à savoir :

Aldéhyde benzoïque	coloration orangée
» cuminique	» »
» cinnamique	» rouge violet
» orthonitrobenzoïque	» jaune orangé
» paranitrobenzoïque	» jaune
» orthoxybenzoïque	» rouge violet
Vanilline	» »
Pipéronal	» »

Ces faits tendent à montrer que probablement tous les aldéhydes aromatiques, peut-être même tous les aldéhydes à noyau cyclique, donnent des réactions colorées avec l'huile de sésame. La nuance et l'intensité de la coloration sont déterminées par la composition du noyau, de même que par la nature, le nombre et la position des groupes substitués. C'est ainsi que, toutes choses égales d'ailleurs, l'aldéhyde paroxybenzoïque fournit une coloration plus intense que l'aldéhyde salicylique et une nuance violette un peu moins bleuâtre que la vanilline et le pipéronal qui donnent les nuances les plus bleues. Le fait que l'aldéhyde cinnamique provoque une coloration qui diffère d'une manière frappante de la coloration orangée provoquée par l'aldéhyde benzoïque et l'aldéhyde cuminique, permettrait de conclure que les aldéhydes non saturés de la série grasse peuvent aussi réagir avec l'huile de sésame. En effet, agité, même en solution très étendue, avec l'huile de sésame et l'acide chlorhydrique concentré, l'aldéhyde crotonique donne une coloration orangée appréciab e.

D'autres expériences ont été instituées, d'une part, en vue d'étudier les corps qui déterminent les réactions colorées de l'huile de sésame, d'autre part, en vue de déterminer la sensibilité des nouveaux réactifs en comparaison du furfurol. Comme les réactions colorées que fournit l'huile de sésame avec les aldéhydes aromatiques sont semblables à celles que C Reichl (¹) avait observées avec les albuminoïdes, l'auteur a supposé que le véhicule de ces réactions dans l'huile de sésame était un corps azoté qui se rattache aux albuminoïdes. Mais, jusqu'à présent, il n'a pas apporté de preuve décisive à l'appui de sa supposition.

Que les graisses végétales puissent renfermer de petites quantités de substances azotées, ceci ne paraît pas invraisemblable. Les graisses d'origine animale contiendraient même, suivant Issel de Schepper et Geitel, 1 à 1,5 °/₀ de matières albuminoïdes. Etant donné que, comme il a été mentionné plus haut, le furfurol et les aldéhydes aromatiques donnent avec les albuminoïdes des réactions colorées semblables à celles qu'ils donnent avec l'huile de sésame, il n'est pas surprenant que différents chimistes aient observé la réaction Baudoin, quoiqu'à un degré plus faible, dans le cas de quelques autres huiles (huile d'olive, huile de ricin, etc.). L'auteur a constaté que des échantillons d'huile d'olive et d'huile de ricin, qui donnaient de faibles colorations avec le furfurol, fournissaient des colorations également faibles avec la vanilline et le pipéronal. Mais ces colorations étaient tellement faibles que l'addition de 1 °/₀ d'huile de sésame les faisait disparaître dans la coloration caractéristique de cette huile.

En ce qui concerne la sensibilité, dès le début de ses expériences, l'auteur a constaté que seul l'aldéhyde p-oxybenzoïque, la vanilline et le pipéronal pouvaient tenir tête au furfurol. Pour arriver à une conclusion décisive, l'auteur a institué des expériences colorimétriques comparées avec de l'huile de sésame en solution dans l'éther de pétrole. Les aldéhydes ont été employés en solution alcoolique, le furfurol en solution à 2 °/₀, les aldéhydes aromatiques en solution à 3 °/₀, pour tenir compte de leurs poids moléculaires élevés.

10 centimètres cubes d'huile de sésame ont été agités pendant une demi-minute avec 0,1 cc. de solution aldéhydique et 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. L'huile de sésame, même en

solution à 0,5 %, a donné avec les trois aldéhydes aromatiques des colorations encore nettement perceptibles.

Avec les aldéhydes aromatiques, la réaction est un peu plus lente ; mais, au bout de quelques minutes, les colorations produites dans l'huile de sésame par ces aldéhydes sont décidément plus intenses que celles fournies par le furfurol.

Etant donné :

1° que différentes huiles, agitées avec de l'acide chlorhydrique seul, donnent des colorations rouges ou brunes qui masquent beaucoup plus la coloration rouge fournie par le furfurol que les nuances plus bleues provoquées par les aldéhydes aromatiques ;

2° que ces aldéhydes restent inaltérés pendant des mois en solution alcoolique, l'auteur est d'avis que l'aldéhyde p-oxybenzoïque, la vanilline et le pipéronal sont beaucoup mieux appropriés que le furfurol à la recherche de l'huile de sésame dans les autres huiles.

Sur l'acide oléique

Par **M. W. Fahrion.**

(*Chemikèr Zeitung*, 1897, p. 770.)

Au printemps de 1896, l'auteur a fait venir d'une fabrique renommée de produits chimiques purs une certaine quantité d'acide oléique chimiquement pur. Comme le temps lui a manqué pour faire les expériences qu'il avait en vue, l'acide est resté pendant trois ans dans un flacon fermé par un bouchon de liège. Pendant cet espace de temps, l'acide n'a pas changé d'aspect ; il présentait toujours une huile jaune clair, complètement limpide et qui, traitée par l'éther de pétrole, n'a fourni qu'un résidu minime. Son indice d'acide était de 180,1 (théorie, 198.6), son indice d'iode était de 84,4 (théorie, 89,7). En neutralisant l'acide oléique en solution alcoolique par la soude décinormale aqueuse, il s'est produit un trouble, ce qui dénotait déjà la présence de substances insaponifiables. En effet, en épuisant par l'éther de pétrole la solution neutralisée, lavant l'extrait par l'alcool étendu et chassant l'éther de pétrole, l'auteur a obtenu une huile jaune clair qui était complètement insoluble dans l'alcool froid et présentait une réaction neutre.

L'huile est un peu volatile à 100°. Chauffée au bain-marie, elle perd constamment de son poids, et la perte ne s'arrête pas même au bout de 12 heures de chauffe. Cette huile ne pouvait pas provenir de l'éther de pétrole, celui-ci ayant été purifié avec le plus grand soin.

Dans deux expériences, l'auteur a trouvé que l'acide oléique renfermait 5,53 et 5,67 % de substances insaponifiables. L'indice d'iode des substances insaponifiables était situé entre 53,3 et 54,8, tandis que l'acide oléique débarrassé de ces substances avait pour indice d'iode 87,0 et pour indice d'acide 200,3. Neutralisée par la soude aqueuse normale, la solution alcoolique de l'acide purifié est restée complètement limpide.

Ayant isolé une certaine quantité de substances insaponifiables, l'auteur a reconnu qu'elles n'étaient pas constituées par un composé unique, vu que l'huile claire a laissé déposer, au bout d'un certain temps, de petits cristaux blancs.

L'huile filtrée a donné à l'analyse les nombres suivants :

	C	H	O
a)	76.46 %	12.05 %	11,49 %
b)	76,37 »	11,78 »	11,15 »
Théorie : $C^{18}H^{34}O^2$	76,60 »	12,06 »	11,34 »

Ces nombres correspondent donc à la composition de l'acide oléique lui-même.

Ne pouvant continuer pour l'instant ces recherches, l'auteur livre ses résultats à la publicité sans se prononcer sur la composition des substances insaponifiables engendrées par l'acide oléique.

Recherche de l'huile de maïs dans l'huile de coton

Par **MM. Giuleo Morpurgo** et **Alb. Gotzl.**

(*Oesterreichische Chemiker Zeitung*, 1900, p. 33.)

Les germes du maïs renferment 20 % d'une huile jaune qui est fabriquée en grandes quantités en Amérique. Cette huile est employée pour la fabrication du savon, pour l'éclairage, comme lubréfiant et aussi, depuis quelques années, pour la fabrication d'huiles cuites.

L'année dernière, un convoi d'huile de coton a été refusé à Trieste, sous prétexte que l'huile aurait été falsifiée avec de l'huile de maïs. Comme la littérature chimique ne donne aucune indication sur cette

sorte de falsification, les auteurs ont cru nécessaire d'étudier de plus près l'huile de coton pure et mélangée d'huile de maïs, avant de formuler leur expertise. Ils ont fait venir directement d'Amérique deux échantillons d'huile de maïs et quatre échantillons d'huile de coton authentiques et les ont soumis à l'analyse.

Voici les résultats obtenus :

	Indice de réfraction à 25° C.	Indice de saponification	Indice d'iode	Indice d'acétyle	Indice d'iode des acides gras	Echauffement suivant Maumené	Point de fusion des acides gras
Huile de coton « Planters »	68°	194,07	106,84 / 107,50	19,49	112,50	63°,5	36 à 37°
» « Aldige »	67°,25	194,87	104,45 / 105,12	20,06	111,50	63°	»
» « Delmonico »	67°,25	200,40	106,51 / 107,03	28,04	113,20	66°,5	»
» « Park »	68°,28	194,45	106,74 / 107,61	19,28	113,06	58°	»
Huile de maïs I	71°,25	188,11	147,60	20,58	151,40	73°,5	18 à 20°
» II	70°	180,82	124,50	22,75	130,20	72°	18 à 20°

Ces nombres représentent les moyennes de deux déterminations.

Les valeurs trouvées par les auteurs sont conformes à celles données par De Negri et Fabbris, par Dullière, Spiller et autres.

La différence essentielle entre l'huile de coton et l'huile de maïs réside dans les indices d'iode et dans les points de fusion des acides gras. Quant aux autres valeurs, comme l'indice de réfraction et l'échauffement suivant Maumené, elles ne donnent aucune indication précise, les mélanges des deux huiles se comportant à peu près de la même manière que les huiles individuelles. Les indices d'iode des mélanges croissent en raison directe de la teneur en huile de maïs de ceux-ci. Il en est de même des points de fusion des acides gras. Les auteurs ont préparé des mélanges de différentes proportions d'huile de coton et d'huile de maïs et déterminé les indices d'iode de ces mélanges, ainsi que les points de fusion des acides gras libres. Ils ont obtenu les nombres suivants :

	Indice d'iode	Point de fusion des acides gras
1 partie d'huile de coton, 1 partie d'huile de maïs.	115,70	31 à 32°
2 » » 1 » »	112,05	34 à 34°,5
1 » » 2 » »	118,30	29 à 30°
3 » » 1 » »	110,70	35 à 36°
4 » » 1 » »	107,40	36 à 37°

Il résulte de ces expériences que l'addition de 25 % d'huile de maïs à l'huile de coton ne modifie sensiblement ni son indice d'iode, ni le point de fusion des acides gras et qu'il est, par conséquent, impossible de conclure à une falsification en se basant sur ces valeurs.

D'ailleurs, la falsification de l'huile de coton au moyen d'huile de maïs est pour l'instant peu probable, étant donné que celle-ci se vend à des prix plus élevés que celle-là. On pourrait cependant recourir à l'addition d'huile de maïs pour abaisser le point de solidification de l'huile de coton, car les huiles de cette nature (dites de garde ou d'hiver) sont très recherchées et bien payées. Lorsqu'on ajoute de l'huile de maïs à une huile de coton riche en stéarine, qui a toujours un indice d'iode plus faible qu'une huile pauvre en stéarine, on peut aller jusqu'à prendre parties égales des deux huiles sans que l'indice d'iode du mélange soit inférieur à celui de l'huile de coton.

Cependant, l'huile de maïs ne donne pas la réaction Becchi, et, pour cette raison, il n'est pas impossible de déceler la falsification de l'huile de coton au moyen d'huile de maïs.

La saveur et l'odeur de l'huile suspecte ne fournissent aucun point de repère fixe, vu que l'huile de coton extraite des graines chauffées possède une saveur et une odeur très semblables à celles du maïs torréfié. D'autre part, il est facile de préparer des huiles de maïs dépourvues d'odeur.

En mélangeant l'huile avec de l'éther et ajoutant ensuite 5 volumes d'alcool à 95 %, on obtient une émulsion qui, abandonnée à elle-même, laisse déposer une couche huileuse. En filtrant la couche éthéréo-alcoolique et chassant les dissolvants, on obtient un résidu qui, dans le cas où l'huile de coton a été falsifiée au moyen d'huile de maïs, présente l'odeur caractéristique du maïs torréfié. Cependant, l'huile de maïs bien fraîche ne donne pas cette réaction.

L'indice d'acide de l'huile de coton pure est généralement très faible, généralement inférieur à l'unité, et cette huile ne rancit pas facilement. L'huile de maïs s'oxyde plus facilement, et la teneur anormale en acides gras libres d'une huile de coton pourrait aussi être considérée comme dénotant une addition d'huile de maïs.

VARIA

Le graphite, sa formation et sa fabrication

Par **M. Acheson.**

(Franklin Institute of Pennsylvania, 1899).

En 1779, Karl Wilhelm Scheele découvrit que le graphite avait une individualité tout à fait différente de celle du sulfure de molybdène avec lequel on l'a longtemps confondu. Il découvrit que, lorsqu'on le traitait avec l'acide nitrique, il se formait de l'acide carbonique, tandis que le sulfure de molybdène, quand il est oxydé, donne une masse blanche. Il en conclut que ce corps devait être une variété de carbone, vraisemblablement de la nature du charbon naturel.

Avant cette découverte de Scheele, un groupe de minéraux, comprenant le graphite et certains minerais de plomb, de molybdène, d'antimoine et de manganèse (sulfure de plomb, sulfure de molybdène, sulfure d'antimoine, bioxyde de manganèse), étaient considérés comme étant une seule et même substance, ou, au moins, comme appartenant à une même famille. Cette opinion était due à leur ressemblance extérieure, et au fait qu'ils noircissaient tous le papier. Cette confusion conduisait naturellement à donner le même nom à chacun des membres du groupe, et, comme le graphite n'avait été identifié par aucune particularité propre, il reçut les noms de molybdène, de plombagine, de graphite, et de plomb noir, qu'on employait indistinctement pour chacune de ces diverses substances. Le nom de molybdène fut abandonné le premier, probablement dès la découverte de Scheele, et il n'y avait aucune raison valable pour que ceux de « plombagine » et de « plomb-noir » ne subissent pas le même sort puisque « graphite » est le seul de la série qui n'induise pas en erreur, et qui soit tout à fait approprié, puisqu'il signifie « j'écris », et vient du mot grec γραφω.

Le graphite ne paraît pas avoir été l'objet d'une attention particulière de la part des chimistes, depuis la découverte de Scheele jusqu'à l'année 1800. Pendant le dernier quart du XVIIIe siècle, le diamant a présenté un grand intérêt, au point de vue chimique, puisque Lavoisier montra qu'il produisait de l'acide carbonique en brûlant à l'air. En 1796, Smithson Taunant montra que des poids égaux de charbon de bois et de diamant donnaient des poids égaux d'acide carbonique, en brûlant. En 1800, Mackensie ajouta le graphite au groupe du carbone, en montrant qu'il produisait également, à poids égal, le même poids d'acide carbonique. Ainsi, la première année du siècle actuel, le graphite fut reconnu comme un élément. Le charbon de bois, le diamant et le graphite étaient alors considérés comme trois formes allotropiques distinctes de l'élément carbone.

Le graphite, dans un état plus ou moins pur, est répandu très abondamment dans la nature, mais ce n'est qu'en peu d'endroits qu'on le trouve dans de bonnes conditions de pureté et de quantité, facile à extraire, à purifier et à transformer en produits vendables.

Les statistiques des six années 1890-1895, inclusivement, donnent, pour la production totale, 73 751, 57 220, 54 280, 55 810, 46 951, et 53 955 tonnes, soit plus de 156 tonnes par jour.

La production, pendant les années mentionnées ci dessus, a été fournie par l'Autriche, Ceylan, l'Allemagne, l'Italie, les Etats-Unis, le Canada, le Japon, l'Inde, la Russie, la Grande-Bretagne et l'Espagne ; les quantités fournies proportionnellement par chacun de ces pays sont dans l'ordre même où ils sont énumérés. On remarquera que la Grande-Bretagne est, sauf une exception, le plus petit producteur ; en fait, sa production totale a été de 45 tonnes en 1895. Pendant plusieurs siècles, la Grande-Bretagne a été un des plus grands, sinon le plus grand producteur ; et, dans les premiers temps de cette industrie, elle était probablement le seul pays producteur. Le graphite des mines de Borrowdale dans le Cumberland était considéré comme le meilleur pour la fabrication des crayons. Au XVIe et au XVIIe siècle, ces mines étaient si productives qu'elles donnaient un revenu annuel de 40 000 livres sterling, bien qu'elles ne fussent en exploitation que quelques semaines dans l'année, par crainte de les épuiser.

Il existe de grandes différences dans la structure et la pureté des graphites fournis par les différentes mines. La nature ne semble pas s'être contentée de produire du carbone sous trois formes — charbon, diamant et graphite ; — elle a compliqué son travail sur le graphite ; et, pour la plus grande confusion du métallurgiste et du chimiste, elle en a fait une famille de deux membres : le cristallin et l'amorphe, deux formes allotropiques distinctes de la substance appelée graphite. Le produit des mines de Ceylan est cristallin, de grande pureté, donnant à l'analyse, dans quelques cas, plus de 99 $^0/_0$ de carbone, tandis que celui des mines de Borrowdale est amorphe, quoique aussi pur que le précédent.

La principale impureté du graphite est le fer ; en réalité, sa présence constante et sa proportion souvent exagérée faisaient croire autrefois que le graphite était un composé de fer et de carbone, et on l'appelait même quelquefois carbure de fer.

Il est très probable que le premier emploi qu'on ait fait du graphite fut un instrument pour écrire. La première mention faite de son emploi, dans ce but, se trouve dans les écrits de Conrad Gessner sur les fossiles, publiés en 1565. On y trouve l'image d'un crayon, et, en faisant allusion à celle-ci, l'auteur dit : « Le crayon représenté ci-dessous sert à écrire, il se compose d'une espèce de plomb (et j'ai ouï dire que c'est une substance artificielle que certaines personnes nomment antimoine anglais), taillé en pointe et inséré dans un manche de bois. » Ce crayon avait été probablement fait avec le graphite des mines de Borrowdale, qui, à ce qu'on dit, étaient en exploitation au XVIe siècle.

Les divers emplois pour d'autres objets que les crayons sont d'une date beaucoup plus récente ; il est

probable qu'ils ne remontent pas au delà du siècle actuel, et presque tous ne sont connus que depuis quelques années.

Les emplois actuels du graphite comprennent : la fabrication des crayons, des creusets pour la fonderie, la peinture, les balais pour moteurs électriques et dynamos, les composés antifriction, les électrodes pour l'électro-métallurgie, les surfaces conductrices pour la galvanoplastie, etc. Pour la plupart de ces emplois on s'en sert à l'état naturel et, par conséquent, impur, tandis que, pour d'autres, il est nécessaire de le purifier complètement et de le débarrasser du gravier. Sa purification se fait au moyen d'une méthode indiquée par Brodie, et qui consiste à le broyer ou à le réduire d'une manière quelconque à l'état de fine division, à le débarrasser de ses plus lourdes impuretés, à en mélanger 14 parties avec une seule de chlorate de potasse et 2 parties d'acide sulfurique concentré, à chauffer pendant quelques heures au bain-marie, laver complètement, et chauffer au rouge en vase clos. S'il y a du silicium, il faut traiter la poudre à l'acide fluorhydrique.

L'extraction et la fabrication des articles de graphite pour lesquels on a reconnu son utilité emploient des milliers d'ouvriers. Les mines de Ceylan seules, quand elles sont en plein travail, emploient à peu près 24 000 hommes, femmes et enfants ; cependant le travail se fait entièrement à la main et de la manière la plus rudimentaire. A Nüremberg, patrie du fameux crayon Faber, il y a vingt-six fabriques, employant environ 5 500 personnes pour la fabrication des crayons.

Fabrication

Le développement rapide des usages du graphite et la diminution des stocks naturels posent le problème de sa fabrication et lui donnent une véritable importance.

Quand nous considérons les milliers de transformations chimiques que l'homme fait continuellement subir aux corps élémentaires, et la part prépondérante que prend le charbon dans ces réactions, il serait extraordinaire que l'on ne découvrît pas au moins dans une certaine mesure, la méthode que la nature emploie pour la production du graphite. Il paraît évident que ce n'est pas une chose impossible, puisqu'on l'a déjà réalisée en petit dans différents cas.

M. Muir, dans le *Watt's Dictionary of Chemistry*, édition de 1890, mentionne six méthodes de production du graphite :

1° En chauffant du charbon de bois avec du fer en fusion, et dissolvant entièrement le fer au moyen des acides chlorhydrique et nitrique ;

2° Par décomposition lente de l'acide cyanhydrique et en faisant bouillir le produit avec de l'acide nitrique ;

3° Par évaporation des liqueurs mères obtenues comme résidus de la fabrication de la soude ; celles-ci contiennent des composés cyanés, qui sont décomposés, à une certaine concentration du liquide, avec formation d'ammoniaque et de graphite ;

4° En dirigeant de l'oxyde de carbone sur l'oxyde ferrique à 300 ou 400 degrés.

5° Par décomposition du disulfure de carbone à haute température, en contact avec du fer métallique ;

6° En dirigeant du tétrachlorure de carbone sur de la fonte de fer en fusion.

Existe-t-il ou non une de ces méthodes qui puisse être développée et utilisée dans un but commercial ? Je ne saurais le dire ; mais je ne le pense pas. Elles ont toujours été regardées comme des accidents ou comme de simples expériences de laboratoire, et, dans quelques cas, on cherche au contraire à les éviter

Les frères Cowles, de Cleveland (Ohio), ont trouvé, paraît-il, que le graphite se produisait dans la charge ou au voisinage de la charge d'un four électrique. Cette formation est rappelée dans un de leurs brevets, et l'un des traits caractéristiques de la patente est la recommandation de se débarrasser de cette matière, parce qu'elle est très dangereuse à cause de sa haute conductibilité électrique

Sa formation n'a fait l'objet d'aucune description de méthode, les causes ou les conditions exactes dans lesquelles elle s'était produite n'ayant pas été recherchées. C'était, comme quelques-unes de celles qui se trouvent sur la liste de Muir, un accident et une cause de perte.

Il y a encore un autre moyen de production du graphite qui fut décrit par G. Rose, en 1872. Il exposait un diamant taillé, enfermé dans du charbon de bois, à une température égale à celle de la fonte en fusion ; la surface du diamant se chargeait de graphite. On peut dire que ce procédé ne réalisera jamais un succès commercial.

Enfin, dans l'*Encyclopædia britanica* (1890), il est dit que, « en chauffant à une haute température, fournie par une puissante batterie d'accumulateurs, le diamant et le carbone amorphe sont convertis en graphite ». Plus tard je reviendrai sur ce sujet.

Dans un rapport que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Institut Franklin, le 21 juin 1893, il a été question de la formation d'une matière noire se composant d'une mixture de carborundum et de carbone libre pendant l'opération au four à carborundum. Cette particularité a été rappelée dans tous ses détails par M. Francis A. Fitzgerald, chimiste à la Compagnie du Carborundum, dans un discours prononcé à l'Institut, le 11 décembre 1896, à l'époque où j'étais sur le point d'établir une théorie relative à la transformation du carbone amorphe en carbone graphitique.

Dès le commencement de mes expériences sur la fabrication du carborundum, j'ai observé le graphite formé occasionnellement dans la partie de la charge du four voisine du cylindre de carbone amorphe passant par l'axe du four ; cette partie était chauffée à une température extrêmement élevée par le passage du courant électrique. Je remarquai aussi que, quand le coke de charbon bitumineux ordinaire était employé pour former le noyau, une très forte proportion de celui-ci était convertie en graphite, tandis que, lorsqu'on se servait de coke ordinaire, on n'obtenait que très peu de graphite.

Par une étude attentive de ces formations, on trouva que le graphite formé au voisinage du noyau

provenait d'une décomposition du carborundum, lequel est, chimiquement, un carbure de silicium, et que le graphite formé au sein du noyau provenait d'une décomposition analogue de certains carbures qui prennent naissance par l'action du carbone du noyau sur les impuretés de celui-ci.

Les faits dont j'ai tiré cette conclusion sont les suivants :

1° Le coke de pétrole, relativement pur, ne produit pratiquement pas de graphite ;

2° Le coke de charbon bitumineux en produit de grandes qualités;

3° Plus le pourcentage des impuretés dans le coke de charbon bitumineux est grand, plus la quantité de graphite produite est considérable ;

4° Une partie seulement du carbone du noyau est transformée en graphite, et la proportion de celui-ci n'augmente pas, même si l'on utilise à nouveau le charbon résiduel dans d'autres fours à carborundum.

Le graphite formé par la décomposition du carborundum est remarquable en ceci qu'il garde la forme cristalline du carborundum dont il dérive. Il ne représente cependant qu'un tiers du poids du carborundum qui a contribué à sa formation, et possède la couleur caractéristique gris métallique du graphite naturel ; mais, comme forme et dimensions, il ressemble si bien au cristal d'origine, qu'il est, en fait, son pseudomorphe sous forme de graphite. Le graphite formé dans le noyau n'est pas ordinairement aussi bien défini que celui formé dans le carborundum même, la majeure partie étant disséminée dans le corps des grains, et la quantité contenue dans chaque grain variant avec le pourcentage d'impuretés présentes à l'origine. Dans quelques cas, la masse entière du grain est convertie en beau graphite.

Ces deux méthodes de production du graphite avec le carborundum et avec le coke, qui paraissent sensiblement distinctes, sont, en réalité, identiques ; la première phase, dans chacune, est la formation d'un carbure, la seconde, sa décomposition.

Pour préparer le carborundum, on mélange en proportions convenables de la silice et du coke, de manière à produire un véritable carbure de silicium, quand le mélange est chauffé au four électrique sans excès d'aucun des constituants. En préparant ce mélange, il faut tenir compte des impuretés contenues dans le coke, et faire en sorte que la silice soit réduite proportionnellement. Dans la charge du noyau, il existe un mélange naturel qui produit du carbure aux dépens d'une partie du carbone. Les carbures formés dans ces deux conditions se décomposent quand on les chauffe à une certaine température au-dessus de celle à laquelle ils ont été formés.

Cette méthode de préparation du graphite consiste, en somme, à chauffer du carbone, en présence d'un ou de plusieurs oxydes, à une température suffisamment élevée pour provoquer une réaction chimique entre les constituants, puis à continuer le chauffage jusqu'à ce que le carbone combiné soit mis en liberté. Elle n'est pas, cependant limitée à l'emploi des oxydes ; les métaux purs, leurs sulfures et d'autres sels encore peuvent être employés ; mais, pour différentes raisons, les oxydes doivent être préférés.

Théorie de la formation. — Toutes les méthodes de fabrication connues sont basées sur le même principe fondamental. Chacune des six méthodes décrites par Muir, aussi bien que ma méthode particulière, reposent sur la mise en liberté du carbone d'une de ses combinaisons chimiques avec un ou plusieurs éléments, mise en liberté qui se produit dans des conditions défavorables ou même absolument prohibitives de sa réassociation avec les mêmes éléments ou d'autres. Il se dégage susceptible de prendre telles propriétés physiques ou autres qui lui appartiennent en propre à l'état libre, quand il est formé dans des conditions normales. On a démontré que lorsque le carbone est soumis à une forte pression, au moment où il se sépare de la fonte de fer, il possède ces caractéristiques distinctives qui lui valent le nom de diamant, tandis que Scheele a démontré en 1778, que le même carbone en se séparant du fer sous pression, prend la forme graphitique. Le carbone amorphe, troisième forme allotropique, ne se présente jamais pur, et est invariablement produit par du carbone maintenu en association chimique avec d'autres éléments, dans des conditions favorables à la libre action chimique entre lui et d'autres éléments.

La production du graphite par la méthode de Rose — en chauffant un diamant inséré dans du charbon de bois, jusqu'à la température de fusion de la fonte de fer — est une belle démonstration du retour d'un corps, sous tension, à la forme sous laquelle il se présente dans les conditions ordinaires.

L'opinion que l'on trouve dans l' « *Encyclopædia Britanica* », et d'après laquelle le diamant et le carbone amorphe se transforment en graphite, quand ils sont chauffés par un puissant courant électrique, est généralement admise, et je pourrais même dire universellement, bien que Berthelot ait conclu, d'après ses investigations, que la chaleur seule est sans influence sur le carbone, c'est-à-dire que le graphite n'est pas changé en carbone amorphe, ni l'amorphe en graphite, quand ils sont chauffés à la température du rouge blanc dans une atmosphère d'hydrogène ou de chlore. Que le diamant se change en graphite, quand il est protégé contre les influences chimiques, sous l'influence d'une haute température, cela est vrai sans aucun doute, et, en vérité, on pouvait s'y attendre d'après d'autres faits connus. Mais, que le carbone pur puisse se transformer en graphite par le seul fait du chauffage, cela n'est pas prouvé, et certainement ne se produit pas à une température égale ou inférieure à celle nécessaire pour transformer en graphite le carbone d'un carbure.

De ces faits, j'ai déduit la théorie suivante :

I. — Le graphite est la forme que prend le carbone, quand il est libéré d'une combinaison chimique, dans des conditions de basse pression et à l'abri de toute influence chimique.

II. — Le diamant est la forme que prend le carbone, quand il est libéré d'une combinaison chimique, dans des conditions de haute pression et de protection contre toute influence chimique. Par suite :

III. — Le carbone amorphe est la forme que le carbone prend quand il est libéré d'une combinaison chimique, dans des conditions de basse ou haute pression et d'exposition à une influence chimique convenable.

Cette théorie, cependant, ne s'applique pas à tous les faits observés, et doit être complétée par l'hy-

pothèse d'une action catalytique se produisant dans certaines conditions, pendant la transformation du carbone amorphe en carbone graphitique. La quantité de graphite produite dans le noyau d'un four à carborundum, ainsi que dans certains articles en graphite que j'ai préparés, est beaucoup trop grande pour qu'on puisse l'expliquer par la théorie d'après laquelle ce graphite serait formé par la décomposition seule des carbures formés dans le four aux dépens de certaines impuretés et d'une quantité équivalente de carbone. L'explication la plus probable et la plus satisfaisante est qu'une action catalytique se produit, qui détermine la formation de certains carbures et la dissociation ultérieure de ces mêmes carbures. La température étant bien supérieure à celle que nécessite la volatilisation de la silice et de toutes les autres impuretés possibles, il se produit une élimination rapide des agents actifs, qui, dans le cas actuel, est complétée avant que la transformation de tout le carbone amorphe n'ait eu lieu.

Fabrication industrielle. — Comme résultat de mes investigations et déductions, je pense que le seul moyen commercial de préparer du graphite est de décomposer un carbure par l'action de la chaleur. Le carbone doit être mis en liberté d'une de ses combinaisons chimiques par un phénomène que l'on pourrait appeler « l'évaporation des substances qui lui sont combinées ». J'ai pris des brevets pour protéger cette méthode, et celle-ci est devenus la base d'organisation d'une société portant le nom de *Acheson Graphite Company*. La compagnie s'occupe maintenant de la construction d'une usine à Niagara Falls, où le courant électrique nécessaire sera fourni par la *Niagara Falls Power Company*. On y fabriquera différentes sortes de produits. L'un de ces produits sera constitué, par exemple, par un objet moulé en carbone amorphe ordinaire, additionné de la somme voulue d'impuretés, et qui sera transformé plus ou moins complètement en graphite par chauffage au four électrique. Je m'occupe, depuis un an au moins, de cette branche industrielle, en utilisant les fours de la *Carborundum Company* pour produire la graphitation. Les objets à graphiter sont livrés par les fabricants de charbons pour lampes à arc. Plus de 200 000 électrodes de carbone, d'une longueur de 15 pouces et de 1 pouce de diamètre, ont été ainsi préparées pour servir à la fabrication de la soude électrolytique par le procédé Castner. Près de la moitié de ces électrodes a été envoyée en Europe pour servir au même procédé dans les usines anglaises et allemandes. La durée et l'efficacité de ces électrodes graphitées est plusieurs fois supérieure à celle des électrodes ordinaires. J'ai aussi graphité quelques tonnes de plaques de carbone, qui doivent servir à la fabrication des balais pour dynamos et moteurs, et une grande quantité d'objets de forme et de grandeur diverses pour emplois variés.

Un autre produit — qui sera peut-être de la plus grande importance — est un mélange intime de carbone amorphe pur et de graphite en poudre fine. Celui-ci sera mis en vente pour la peinture et le revêtement des moules de fonderie.

A ce propos, je voudrais appeler l'attention sur le besoin d'un nom spécifique pour le nouveau produit. *Artificiel* est un qualificatif que l'on applique à un produit chimiquement et physiquement identique au produit *naturel* ; il ne convient donc aucunement ici ; il donnerait l'impression que, ne pouvant produire la chose réelle, on a préconisé une imitation à bon marché comme article naturel.

Le nom de graphite *manufacturé* serait tout à fait bien approprié, si cette expression ne servait pas déjà à désigner des articles fabriqués avec du graphite.

Le Velvril, nouveau produit remplaçant le caoutchouc et la gutta-percha.

Par **M. F. Reid.**

(*Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1899, 272.)

Parmi les nombreux produits du règne végétal qu'on a reproduits artificiellement dans le laboratoire, aucun n'est plus intéressant que le caoutchouc. Il est établi que le Dr Tilden est parvenu à extraire de l'isoprène une petite quantité de vrai caoutchouc ; mais les expériences qui ont suivi ne paraissent pas avoir si bien réussi, et nous dépendons encore de la production des pays tropicaux pour notre provision de cette utile matière.

Il y a plusieurs plantes, croissant dans les climats tempérés, qui contiennent une proportion considérable de caoutchouc, et, en suivant l'exemple de l'industrie du sucre, nous ne devons pas désespérer de récolter un jour du caoutchouc en Europe s'il en est besoin. On a fait quelques essais de plantations de caoutchouc et d'arbres à gomme de Para dans la plupart des possessions anglaises où le climat convient à cette culture ; mais le commerce ne reçoit que bien peu de caoutchouc de cette provenance. Or, c'est à peine si la production du caoutchouc a pu jusqu'à présent suffire à la demande, et la consommation augmente si rapidement que nous arrivons à une période critique.

L'augmentation des exportations de caoutchouc de Para, par exemple, a dépassé 3 000 tonnes l'année dernière, les exportations totales de ce pays étant de 25 248 tonnes. Le Dr Morris estime la consommation de caoutchouc, dans le monde entier, à 60 000 tonnes par an, d'une valeur d'environ 15 000 000 livres sterling. Dans l'Amérique du sud seule, la superficie productrice de caoutchouc de Para s'élève au moins à 1 000 000 milles carrés, et à première vue la production paraîtrait donc être assurée pour longtemps. Mais ceux qui ont dû se frayer un passage à travers ces forêts épaisses savent trop bien que le prix du produit va augmenter considérablement, afin de pouvoir payer les frais d'une récolte faite à quelque distance des rivières, qui sont les seuls moyens de communication dans ces pays. Continuellement on explore de nouvelles régions tropicales, où l'on trouve des quantités de caoutchouc qu'on n'avait même pas encore soupçonnées, de sorte qu'en somme, nous ne devons peut-être pas trop nous alarmer au sujet de l'approvisionnement pour l'avenir le plus prochain.

Cependant, pour la gutta-percha, la situation n'est pas aussi favorable. Elle ne se trouve que dans un espace limité, et le procédé d'extraction a été jusqu'ici la ruine des arbres. On a essayé de nouveaux procédés pour extraire ce produit des feuilles, mais leurs succès commerciaux dépendent de de tant conditions différentes qu'il est douteux qu'ils aient, avant plusieurs années, quelque effet matériel sur la production. La quantité de gutta-percha exportée de Singapore est actuellement de 2 000 tonnes par an. Quand nons pensons que la gutta-percha est absolument nécessaire pour l'isolement des câbles sous-marins, et que seule la meilleure qualité peut donner de bons résultats, la question d'approvisionnement de cette substance, ou de quelque autre matière utilisable au même but devient une des plus importantes pour toutes les nations civilisées. Le dernier câble de Brest à New-York, par exemple, a employé 550 tonnes de gutta-percha de la meilleure qualité.

Sans pénétrer davantage dans les statistiques de ces deux matières, nous pensons que les chiffres donnés suffiront à montrer que, lors même qu'il n'y aurait aucun motif d'anxiété pour la fourniture de quelques années, il y aurait un avantage réel à trouver des substances pouvant remplacer le caoutchouc et la gutta-percha, au moins dans quelques unes de leurs applications, et à empêcher ainsi la demande d'épuiser trop rapidement le stock. C'est dans ce but que j'ai fait pendant plusieurs années une série d'expériences.

La base de la nouvelle matière est une huile siccative ou demi siccative, qui a été nitrée au moyen d'acide nitrique concentré. Il se forme un dérivé nitré contenant de 4 à 5 $^0/_0$ d'azote, et on le purifie complètement jusqu'à ce que toute trace d'acide nitrique ait disparu. Dans la pratique, on se sert de préférence des huiles de lin et de castor ; mais l'huile de castor est préférable, à cause de l'instabilité de l'huile de lin. On se sert surtout de la nitroricinoléine, dérivée de l'huile de castor. L'autre ingrédient employé est une nitrocellulose très faiblement nitrée. Le traitement par l'acide nitrique produit plusieurs modifications importantes sur les propriétés de ces huiles. Par exemple, la densité de l'huile de lin s'élève de 0,935 à 1,112, et celle de l'huile de castor de 0,967 à 1,127. Tandis que l'huile de castor est miscible en toutes proportions avec le sulfure de carbone, ce dissolvant n'a que très peu d'action sur la nitroricinoléine. Il y a une quantité d'autres réactions qui intéressent le chimiste ; mais celle qui a le plus d'importance industrielle est la propriété, que possèdent ces composés nitrés de former une masse homogène avec la nitro-cellulose. Quand l'huile de lin ou de castor est mélangée avec une solution de nitrocellulose dans un dissolvant convenable, et que la solution est évaporée, l'huile, à moins qu'elle ne soit en très petite quantité, se sépare de la nitrocellulose, la masse obtenue étant une masse spongieuse, brillante, renfermant l'huile dans ses pores. Le pourcentage d'huile de castor qu'on peut mélanger ainsi, sans risque de séparation, est plus grand que celui d'huile de graine de lin ; mais il ne dépasse pas 5 $^0/_0$. Les huiles nitrées, au contraire, peuvent être mélangées en toutes proportions avec la nitrocellulose et forment une masse limpide et homogène par évaporation du dissolvant. On peut obtenir une matière à peu près identique d'apparence avec divers composés nitrés liquides, tels que la nitroglycérine, la nitrobenzine, le nitrotoluol, etc., et Alfred Nobel proposa même de se servir de plusieurs de ces mélanges pour remplacer le caoutchouc ; mais, probablement, à cause de leur nature inflammable et quelquefois explosive, aucun de ceux-ci n'a été employé. L'addition d'autres substances pour diminuer l'inflammabilité n'est pas possible, parce que ces substances devraient être ajoutées en si grandes quantités qu'elles affecteraient matériellement les qualités utiles du produit. L'inflammabilité des éléments du « velvril » est à peu près la même que celle du caoutchouc ou de la gutta percha, comme on peut s'en rendre compte en allumant un filament de « velvril ». On s'aperçoit aussi qu'il est facile à éteindre, même quand il brûle bien. La masse se gonfle en brûlant, et laisse une substance spongieuse et charbonneuse. L'odeur qui s'en échappe est forte et caractéristique. L'action « ralentissante » des huiles nitrées est très remarquable, principalement celle de la nitroricinoléine. Ajouté en petite quantité au fulmi-coton, ce produit fournit une excellente poudre sans fumée, dont on peut régler très exactement la vitesse de combustion. Il se mélange bien avec la nitro-glycérine, et non seulement il l'empêche de geler dans nos climats, mais permet de modifier son action explosive, lorsqu'on ne désire pas produire un trop grand effet détonant. Ces huiles nitrées possèdent aussi plusieurs autres propriétés intéressantes, sur lesquelles nous reviendrons plus tard.

L'huile nitrée qui a été séparée par repos de son émulsion avec l'eau, est un liquide visqueux, de couleur cerise, d'une odeur agréable. Quant à la nitrolinoléine et la nitroricinoléine, il faut remarquer qu'elles se ressemblent beaucoup. Je noterai qu'il n'est pas facile de les détacher des mains ou des vêtements au moyen des dissolvants ordinaires.

L'huile nitrée, telle qu'on l'emploie généralement à l'usine, est trouble, à cause de la présence d'environ 1,5 $^0/_0$ d'eau qui n'a pu être enlevée par repos. Le coton-collodion qu'on emploie doit être humide, et les deux matières sont incorporées complètement, puis séchées. L'un des ingrédients du « velvril » étant une substance solide, dure, et l'autre étant liquide, il est évident que la dureté du composé qui en résulte peut être modifiée, jusqu'à un certain point, par le changement des proportions suivant lesquelles ces ingrédients ont été mêlés. On peut obtenir toute consistance possible, depuis celle du celluloïde ou de la vulcanite, jusqu'à celle d'une substance douce, élastique, comme le caoutchouc le plus mou. On a trouvé par expérience, que cette facilité d'adaptation est très appréciable dans des cas spéciaux, et en pratique on prépare un nombre presque illimité de ces mélanges. C'est pourquoi il est difficile de trouver un seul nom qui puisse s'appliquer collectivement à ces produits, sans causer quelque malentendu. Le mot « velvril » est la marque de commerce d'une compagnie, et non pas le nom de la matière. Chaque mixture est désignée par une lettre et un chiffre. La mixture qui ressemble le plus à la gomme de Para comme texture contient deux parties d'huile nitrée et une partie de nitrocellulose. Les échantillons que nous avons vus nous ont permis de juger de leurs propriétés physiques. Quelques-uns ont une couleur ambrée, et dans des cas spéciaux on pourrait produire de minces lames presque incolores. La limite élastique est d'environ 25 $^0/_0$, et bien que l'élasticité ne soit pas aussi grande que celle du caoutchouc, elle est encore très considérable. D'après nos expériences, le

« velvril » s'use moins rapidement que le caoutchouc, la gutta-percha et les autres produits similaires. D'après la théorie, on pouvait s'y attendre, toute molécule (peu stable) de ricinoléine ayant été remplacée par un molécule minérale très stable d'acide nitrique. Des essais pratiques ont confirmé cette théorie, autant que peut le faire une expérience de plus de quatre années Nous avons vu un lot de « velvril » fabriqué depuis plus de deux ans ; il n'a pas changé le moins du monde. Nous avons vu également un morceau de « velvril » noir, qui est resté suspendu à un arbre pendant plus de trois ans, exposé à toutes les intempéries d'un climat variable, sinon rigoureux. Sur un côté seulement il y avait quelques fissures extrêmement petites, et visibles seulement à une bonne lumière ; c'était le côté exposé au soleil. La gutta-percha exposée dans les mêmes conditions a été entièrement détériorée en quelques mois, et le caoutchouc de première qualité n'a pas duré plus d'un an.

Les articles en « velvril » peuvent être mis dans l'eau bouillante sans perdre leur forme ; mais, à une température élevée, ils deviennent plus souples. Ces matières, soumises à une grande pression et une grande chaleur combinées, peuvent être moulées en toute forme désirable. Il y a, cependant, deux méthodes plus recommandables que les autres pour produire des articles solides avec ce nouveau produit. L'une est celle qu'on vient de décrire, l'autre est le moulage d'une pâte ou solution qu'on a rendue plastique par l'addition d'une petite quantité de dissolvant. Dans le premier cas, les articles sont finis et prêts pour l'usage aussitôt qu'ils quittent la presse, et, dans l'autre cas, le dissolvant doit être enlevé par évaporation, ce qui se fait en plaçant les articles dans une étuve à environ 100° Fahrenheit. Des cônes (qu'on emploie dans un but spécial, à cause de leur résistance à l'action de l'huile), ont été soumis à une pression d'environ 10 tonnes par pouce carré, et la matière emboutie à 5 tonnes à peu près. On fait également de la même manière des empreintes de dentelle très fine, dont les fils les plus fins sont distinctement visibles et peuvent être reproduits par l'électro-déposition d'un métal dans le moule. Mais la méthode de beaucoup la plus simple pour préparer un moule consiste à brosser l'objet à reproduire au moyen d'une brosse imbibée d'une solution de « velvril ». Par évaporation du dissolvant, le moule peut être enlevé en l'immergeant dans l'eau ou en l'enveloppant d'un linge humide. L'épaisseur du moule peut être réglée par le nombre de couches donnée, ou par la concentration de la solution. Ces moules sont beaucoup plus élastiques que ceux de gutta percha et peuvent être employés dans les bains électrolytiques chauds.

Sur la préparation et les propriétés de la soie artificielle.

Par **M. K. Hassack.**

(*Oesterreichische Chemiker Zeitung*, 1900, p. 1).

La préparation d'un produit artificiel ayant les propriétés de la soie naturelle, réalisée par Chardonnet, a été pressentie, dès 1734, par le célèbre naturaliste français René de Réaumur. Ce savant se demande, dans ses mémoires pour servir à l'histoire des insectes (1), s'il ne serait pas possible de produire, à l'aide de la gomme, une soie artificielle, puisque la soie naturelle n'est qu'une solution gommeuse ayant subi la solidification.

Mais ce n'est que 150 ans plus tard que la chimie est parvenue à réaliser la préparation artificielle de la soie, et cela en partant de cellulose, de nitrocellulose, sous forme de collodion, et de gélatine. Aussi, peut-on classer les différentes variétés de soies artificielles en trois groupes : les soies au collodion, les soies à la gélatine et les soies à la cellulose.

Le mérite d'avoir imaginé un procédé de préparation de la soie artificielle revient au Français M. de Chardonnet, qui avait déposé, au mois de mai 1884, à l'Académie des Sciences de Paris, un pli cacheté portant l'inscription « Sur une matière textile artificielle ressemblant à la soie », pli qui a été ouvert le 7 novembre 1887.

Chardonnet se sert, comme point de départ, d'une solution de nitrocellulose. Cette substance est soluble dans l'acétone, l'acide acétique, l'alcool éthéré, etc., et l'eau, l'alcool, le chloroforme, le pétrole, etc., la précipitent de ses solutions. La cellulose, sous forme de coton, de cellulose de bois ou de chiffons, après un lavage profond, est soumise à la nitration, et cette opération est effectuée à l'aide d'un mélange composé d'acide sulfurique à 93 % et d'acide nitrique à 48 %. Après 12-24 heures de contact, l'octonitrocellulose formée est lavée et superficiellement desséchée, de manière à ne renfermer que 25 % d'eau ; en même temps, la pyroxyline se transforme en un hydrate aisément soluble. La masse, encore humide, est dissoute, dans un mélange d'alcool et d'éther, ce qui permet d'obtenir un collodion à 15-20 %. La solution, bien filtrée, est alors soumise à une pression de 10-12 atmosphères, dans des appareils spéciaux très ingénieux, construits par Chardonnet, et là, elle est portée, au moyen d'eau chaude, à une température plus ou moins élevée. Ces appareils sont pourvus de nombreux « organes tisseurs » qui déchargent le collodion, par l'intermédiaire d'un tube capillaire, dans l'eau, ce qui détermine sa coagulation sous forme de filaments.

La soie ainsi préparée doit encore être dénitrée, soit par le sulfure d'ammonium, soit par les sulfhydrates alcalins, opération qui est destinée à diminuer son inflammabilité.

Bientôt après, les chimistes se sont jetés dans la nouvelle voie ouverte par Chardonnet ; leurs tentatives ont été faites en vue de préparer une autre variété de soie artificielle, ou bien ils se sont tout simplement bornés à améliorer le procédé original.

En 1889, Duvivier avait indiqué un procédé analogue, et il avait dénommé son produit « soie de

---

(1) Tome I, page 154.

France », par opposition à la « soie française » de Chardonnet. Cet inventeur utilise l'acide acétique glacial, pour dissoudre la nitrocellulose. Ici aussi, la matière cellulosique est tout d'abord purifiée par un lavage à la soude caustique et à l'ammoniaque ; ensuite elle est nitrée, à 60-80°, sous forme de nitrocellulose, par un mélange de salpètre sec et d'acide sulfurique, et finalement dissoute dans l'acide acétique glacial La solution obtenue est additionnée de colle de poisson ou de gutta-percha, et soumise alors au même traitement que dans le procédé Chardonnet. Seulement ici, le filament produit est soumis, avant d'être dénitré, à l'action de bains de soude, d'albumine et de sublimé.

Un troisième procédé de préparation de la soie artificielle, en partant de nitrocellulose, est dû à Lehner et date de 1890. Il se distingue des procédés précédents en ce que la nitrocellulose est dissoute dans l'alcool méthylique brut et mélangée avec une solution de caoutchouc artificiel, fait à l'aide d'huiles siccatives. Pour provoquer la coagulation de la matière, on dirige la solution, sortant d'organes tisseurs de construction spéciale, dans un bain de pétrole, de chloroforme ou d'essence de térébenthine. Il est évident que le produit obtenu par ce procédé doit également subir la dénitration, et, en outre, il est encore traité au silicate de soude.

Il y a lieu de mentionner encore le procédé de Cadoret, procédé qui consiste à dissoudre la dinitrocellulose dans un mélange d'acide acétique et d'éther, et à additionner la solution d'albumine ou de gélatine Les fils tissés sont soumis à l'action d'une solution de tannin.

Le procédé Chardonnet est exploité, à l'heure actuelle, dans un grand établissement situé à Près-de-Vaux, près de Besançon, et appartenant à la Société anonyme de la Soie Artificielle. Il n'y a pas bien longtemps, une seconde usine a été ouverte à Fismes, dans le Nord, mais celle-ci ne produit encore que 40 kilos de soie artificielle par jour. Un établissement similaire a été également fondé à Coventry, par l' « Artificial Silk Company », disposant d'un capital de 5 millions de francs. Mais, jusqu'à présent, il n'a point réalisé les beaux résultats auxquels on s'attendait, ce qui est une preuve nouvelle que le procédé en question présente bien des difficultés.

Le procédé de Lehner est exploité à Glatteburg, près de Zurich, et à Bradford, en Angleterre, ces deux établissements appartenant à la « Lehner Artificial Silk Company ». Le produit obtenu par ce procédé est tout aussi beau que celui préparé par la méthode de Chardonnet.

La deuxième matière employée pour la fabrication de la soie artificielle est la gélatine, utilisée, pour la première fois, par A. Millar, en 1897. La solution de gélatine est mélangée avec du bichromate de potassium, et le fil tissé est exposé à l'action de la lumière solaire, ce qui rend la substance insoluble.

Cette méthode n'a cependant qu'un intérêt purement théorique et n'a jamais donné lieu, jusqu'à présent, à une exploitation véritable.

L'année dernière, l'anglais Hummel a imaginé un procédé pour préparer la soie artificielle, au moyen de gélatine. La masse gélatineuse, sans recevoir une addition quelconque, est forcée de traverser une série de petites ouvertures, et les fils formés sont maintenus en mouvement sur une toile sans fin, jusqu'à devenir secs. Enfin, le produit est insolubilisé par l'action de vapeurs de formaline. Ce procédé est intéressant en ce sens que les fils sont teints, pendant la fabrication même, par l'addition de matières colorantes à la masse gélatineuse, tandis que tous les procédés dont il a été question jusqu'ici ne permettent d'obtenir que de la soie artificielle blanche.

Ces soies ont un bel éclat argenté, mais elles ont l'inconvénient d'être peu solides et très cassantes. Aussi n'ont-elles aucun avenir commercial et ne peuvent-elles lutter contre les soies artificielles préparées à l'aide de cellulose proprement dite, sans qu'il faille transformer celle-ci, au préalable en nitrocellulose. C'est ainsi que Langhaus a, le premier, employé directement la cellulose, en la pétrissant intimement avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique. On obtient, de cette manière, un sirop épais et clair pouvant aisément être tissé. Mais il paraît que cette méthode présente trop de difficultés d'ordre pratique, pour pouvoir être mise à profit.

En ce qui concerne les soies cellulosiques, le procédé de Pauly est le plus intéressant. Pour dissoudre la cellulose, cet auteur a recours au réactif de Schweitzer, c'est-à-dire à l'oxyde de cuivre ammoniacal. La matière première, constituée par du coton et des déchets de coton, est soumise au lavage à la soude et au dégraissage, manipulations qui sont calquées sur la préparation de l'ouate hydrophile. Elle est ensuite mise en digestion, dans des monte-jus, avec de l'oxyde de cuivre ammoniacal, et l'opération est terminée après 10 heures environ de contact. La liqueur visqueuse qui en résulte peut être aisément tissée, les résidus insolubles étant retenus dans un filtre-presse.

Les fils formés subissent la coagulation dans de l'acide sulfurique à 15 $^0/_0$, en même temps que le dissolvant est décomposé en sulfate de cuivre et en sulfate d'ammonium qui, passant en solution, permettent de récupérer près de 90 $^0/_0$ du cuivre et de l'ammoniaque, ce qui constitue évidemment pour ce procédé, un grand avantage économique.

A l'heure actuelle, le procédé de Pauly n'est exploité qu'à Oberbruck, près d'Aix-la-Chapelle, mais deux établissements nouveaux sont en voie de construction, l'un à Mulhouse, et l'autre à Glauchau, en Saxe.

Les avantages que la méthode de Pauly présente sur les autres procédés sont immenses. Ils résident surtout dans la facilité des manipulations, l'absence de tout danger et l'économie, avantages qui permettent d'obtenir un beau produit, toujours bien uniforme.

En ce qui concerne les propriétés générales des soies artificielles, il y a lieu de noter, tout particulièrement, le beau lustre qui leur a fait déjà acquérir une place prépondérante dans l'industrie textile. Sous ce rapport, elles surpassent même les soies naturelles D'une raideur particulière, mais cependant, en même temps, d'une élasticité assez prononcée, elles se prêtent très bien à la confection de galons et de passementeries.

D'autre part, le prix de la soie artificielle est encore trop élevé, pour qu'il y ait lieu de craindre un danger pour l'industrie de la soie naturelle. Même si le prix venait à tomber — ce qui est à prévoir, dans un avenir plus ou moins rapproché, — il ne peut être question de danger, parce que, à beaucoup

de points de vue, la soie artificielle reste bien loin en arrière de la soie véritable. Il est vrai de dire toutefois que, toutes choses égales, le produit artificiel a un poids plus grand que le produit naturel. Au point de vue de la résistance, la soie naturelle l'emporte sur toutes les variétés de soies artificielles. En représentant cette résistance par 100, pour la soie naturelle, elle est de 44 pour la soie Chardonnet, de 24 pour la soie Vivier, de 68 pour la soie Lehner, et de 45-50 pour la soie Pauly. A l'état humide, la résistance diminue considérablement, ce qui constitue un sérieux inconvénient, dû à ce que les soies artificielles, mises en contact avec l'eau, gouflent très fortement.

Aussi, la teinture de ces produits demande-t-elle à être conduite avec beaucoup de précautions et de soins.

L'examen microscopique permet de distinguer aisément toutes les soies artificielles des soies naturelles. La largeur des fibres, plongées dans l'eau, est de :

	Moyenne	Maximum
Soie Chardonnet	45-50 μ	100 μ
» Fismes	40-80 »	120 »
» Lehner	60-90 »	132 »
» à la gélatine	60-80 »	85 »
» Pauly	40-50 »	75 »
» naturelle	9-15 »	20 »

Toutes les soies artificielles, à l'exception de la soie à la gélatine, sont biréfringentes. Leur inflammabilité n'est pas plus forte que celle du coton, et il est évident qu'en brûlant elles ne répandent pas l'odeur désagréable qui se manifeste à la combustion de la soie véritable.

Chauffées à 200°, au bain d'acide sulfurique, les soies artificielles se carbonisent et tombent en poussière, tandis que la soie naturelle n'est pas sensiblement attaquée. Les soies au collodion, imparfaitement dénitrées, dégagent parfois, à chaud, des vapeurs brunes.

Du reste, quoi qu'on en dise, toutes les soies artificielles que l'on trouve dans le commerce ne sont pas complètement dénitrées. On peut s'en assurer au moyen d'une solution de diphénylamine dans l'acide sulfurique concentré : toutes les soies au collodion fournissent une coloration bleue plus ou moins intense.

Toutes les soies artificielles se comportent à peu près de la même manière vis-à-vis de certains réactifs. Toutes, elles se dissolvent dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, et, soumises à l'action de l acide sulfurique concentré, elles gonflent considérablement et se dissolvent bientôt, ce qui les rapproche de la soie véritable. Chauffées avec une lessive de potasse, elles se dissolvent moins complètement que la soie naturelle, et colorent la solution en jaune, tandis que cette dernière ne détermine aucune coloration.

La séparation quantitative peut être effectuée, selon E. Herzog, à l'aide d'une solution alcaline de cuivre et de glycérine : la soie naturelle s'y dissout complètement, tandis que la soie Chardonnet reste inaltérée. Une solution saturée de chlorure de zinc dissout la soie véritable déjà à 100-110°, et seulement à 120° la soie Chardonnet, tandis que la soie sauvage (Tussah) n'est dissoute, par ce réactif, que vers 140°. Une solution d'iode colore en brun les soies artificielles, et en jaune la soie naturelle. Cette dernière acquiert une coloration brune sous l'influence de l'iode et de l'acide sulfurique, tandis que les soies artificielles, à l'exception de la soie à la gélatine, se colorent en bleu ou en violet, ce qui, du reste, est assez naturel, puisqu'elles sont constituées par de la cellulose presque pure.

Sur l'assimilation chlorophyllienne.

Par le Dr **Gino Pollacci**.

(*Atti Instituto Botanico di Pavia*; Tome VII.)

Les résultats les plus importants de mes recherches peuvent se résumer comme suit :

Les organes verts des plantes qui végètent sous la lumière solaire, plongés dans le réactif de Schiff, donnent la réaction aldéhydique :

Dans les mêmes conditions, les champignons ne donnent pas cette réaction :

Quand on maintient les feuilles pendant quelques jours à l obscurité, elles ne donnent pas la réaction aldéhydique ; les résultats sont identiques pour des plantes qu'on laisse végéter dans une atmosphère privée d'acide carbonique :

Soumettant à la distillation le jus exprimé des organes verts des plantes qui ont végété à la lumière solaire, en conditions ordinaires, on obtient un liquide, qui, préalablement neutralisé par du carbonate de soude, se comporte comme il suit :

a) Il réduit la liqueur de Fehling ou le nitrate d'argent ammoniacal ;

b) Evaporé à basse température il laisse un résidu, qui, chauffé, se volatilise rapidement ; ce résidu, traité par de l'acide sulfurique et de la codéine, se colore en rouge violet. On obtient les mêmes résultats si l'on remplace la codéine par de la morphine ;

c) Donne un précipité d'un blanc de lait après addition d'une solution aqueuse d'aniline (réaction de Trillat) ;

d) Avec le bisulfite de rosaniline il donne une coloration rouge violet (réaction de Schiff). La coloration disparaît après traitement avec de la potasse caustique ;

e) Avec une solution de benzophénol et d'acide sulfurique à 94 %, il donne une coloration rouge cramoisi (réaction de Henner) ;

f) Après traitement avec du chlorhydrate de phénylhydrazine à 94 %, il donne un précipité blanc qui se dissout dans l'alcool absolu à chaud ; cette solution, évaporée à la température ordinaire, donne naissance à de nombreux cristaux microscopiques caractéristiques (réaction de Vitali) ;

g) Avec la méthylphénylhydrazine, le liquide donne un précipité blanc laiteux qui passe peu à peu au verdâtre.

Le liquide obtenu par la distillation de quelques plantes devient d'abord bleu, puis rouge au contact d'un sel de phénylhydrazine, de nitroprussiate de soude et d'un alcali en excès (réaction de Rimini).

Nous pouvons donc conclure des expériences que nous venons d'exposer :

1. *Dans les organes verts de plantes qui végètent à la lumière solaire, il y a de l'aldéhyde formique ;*
2. *Il n'y a pas d'aldéhyde formique dans les champignons ;*
3. *Dans les plantes végétant dans l'obscurité il n'y a pas formation d'aldéhyde formique ;*
4. *Les plantes placées dans un milieu privé d'acide carbonique ne forment pas trace d'aldéhyde formique ;*

Dans un second mémoire je donnerai les résultats de mes recherches sur le processus de formation de l'aldéhyde formique dans les végétaux.

Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Botanique de Pavie (Italie).

L'indigo artificiel et les droits sur l'orthonitrotoluène.

La Société chimique des Usines du Rhône, à qui l'on doit la transformation avec un bon rendement de l'orthonitrotoluène en orthonitrobenzaldéhyde, c'est-à-dire la préparation avantageuse de l'indigo artificiel par la méthode de Baeyer, adresse au ministre compétent une lettre ouverte pour protester contre les droits sur l'orthonitrotoluène.

« Pour exploiter notre procédé, écrit-elle, autrement dit, pour produire notre indigo artificiel, nous avons besoin, entre autres produits, d'une matière première que, malgré tous nos efforts, nous n'avons pu, jusqu'à présent, nous procurer en France. Nous voulons parler de l'orthonitrotoluène ($C^7H^7AzO^2$), dérivé direct du toluène qui est lui-même un produit de la distillation du goudron de houille, et que nous ne pouvons actuellement préparer nous-mêmes ; en effet, cette fabrication, pour être exploitée économiquement, a besoin d'être combinée avec d'autres ; or, une entreprise de cette nature ne s'improvise pas, et ne peut être montée qu'après de très sérieuses et très longues études.

« Nous sommes donc obligés, jusqu'à nouvel ordre, de faire venir l'orthonitrotoluène du dehors. Or, cette matière est frappée à l'entrée en France d'un droit de 15 francs les 100 kilos, et comme sa valeur est d'environ de 70 à 80 francs, c'est d'environ 20 à 21 % qu'elle se trouve ainsi surchargée. Chaque kilogramme d'indigo nécessitant une proportion assez importante d'orthonitrotoluène, nous nous trouvons ainsi dans cette situation assez singulière que le produit national, c'est-à-dire l'indigo synthétique, est grevé de droits, alors que l'indigo naturel, qui est importé, entre en franchise.

« Ce droit élevé, auquel il y a lieu d'ajouter le transport depuis le lieu de production, annihile dans une notable proportion les avantages que l'industrie nationale doit trouver dans la substitution de l'indigo synthétique à l'indigo naturel, en même temps qu'il nous rend extrêmement difficile la lutte sur les marchés étrangers avec nos concurrents allemands qui ont découvert, presqu'en même temps que nous, un autre procédé pour la fabrication de l'indigo synthétique, et qui trouvent sur place les matières premières dont ils ont besoin pour l'exploitation de leur découverte.

« Connaissant le grand intérêt que vous portez à tout ce qui touche à la prospérité nationale, nous nous permettons, Monsieur le Ministre, de faire appel à votre bienveillance en vous demandant de nous aider dans la circonstance et d'ordonner que l'orthonitrotoluène, lequel est assimilé actuellement aux dérivés du toluène (ce qui n'était pas un grand inconvénient dans le passé, ce produit n'ayant pas d'emploi industriel) soit classé dans les matières premières proprement dites dont il a, du reste, tous les caractères dans la fabrication qui nous occupe.

« En vous adressant cette requête, nous sommes certains de ne pas formuler une demande injuste, car nous ne faisons que revendiquer le bénéfice d'un principe constant qui dégrève les matières premières nécessaires à l'industrie nationale.

« Et, comme vous ne risquez pas, Monsieur le Ministre, de léser aucun intérêt particulier, en accueillant favorablement notre requête, nous osons espérer que vous voudrez bien prendre en sérieuse considération cette demande que nous nous permettons de vous adresser.

« Dans cette attente, nous vous prions, Monsieur le Ministre, d'agréer l'assurance de notre haute considération. »

LYON, le 23 février 1900.

Société Chimique des Usines du Rhône.

Le Président du Conseil d'Administration,
Signé : J. CARTIER.

Ci-joint un tableau des Importations et Ventes d'Indigo, montrant que c'est l'Angleterre et ses colonies qui, depuis dix ans, ont été les principaux fournisseurs de cette matière.

Tableau des importations et ventes d'indigo

Provenances	Quantités importées par pays et par an				
	1890	1891	1892	1893	1894
	kilos	kilos	kilos	kilos	kilos
Angleterre	362.542	139.205	196.229	142 334	79.185
Egypte	»	600	5.772	20.550	44 404
Indes anglaises	801.014	557.095	898.721	740.724	686 444
Colombie	216.070	197.825	175.667	158.540	177 320
Indes françaises	45.088	27.546	6 722	44,282	22.934
Allemagne	»	»	»	»	»
Pays-Bas	»	»	»	»	»
Belgique	»	»	»	»	»
Indes Hollandaises	»	»	»	»	»
Mexique	»	»	»	»	»
Guatemala	»	»	»	»	»
Indo Chine française	»	»	»	»	»
Martinique	»	»	»	»	»
Autres pays	227.223	196.410	238.174	296.136	167.081
Totaux des quantités importées par an	1.651 937	1.118.681	1.521.335	1.404 626	1 177 369
Valeurs	21.475.181	13.424.172	22.820.025	21.069 390	14.128 528

Provenances	Quantités importées par pays et par an				
	1895	1896	1897	1898	1899
	kilos	kilos	kilos	kilos	kilos
Angleterre	104.402	121.364	57.626	105.198	»
Egypte	84.426	44.042	11.382	20.442	»
Indes Anglaises	904.194	1.218.758	794.871	545.071	552 200
Colombie	115.015	182.592	217 048	145.364	»
Indes françaises	17.103	24.445	3.595	5 654	»
Allemagne	»	»	17.636	20 859	»
Pays Bas	»	»	16.864	19.211	»
Belgique	»	»	19.253	4.727	»
Indes Hollandaises	»	»	38.009	37.197	»
Mexique	»	»	10.522	»	»
Guatemala	»	»	28.626	12.432	»
Indo Chine Française	»	»	1.339	»	»
Martinique	»	»	1.424	1.124	»
Autres pays	230.546	189 402	8 491	10 351	319.400
Totaux des quantités importées par an	1.455.656	1.810 603	1.810 063	928.630	871.600
Valeurs	16.012.546	18.106.030	11.042.820	9.286.300	»

Cette lettre ne laisse aucun doute sur ce qu'une administration bien avisée devrait faire. Au moment où l'Exposition de 1900 va ouvrir ses portes, il y aurait une exposition à faire : celle de toutes les industries qui, de France, sont parties à l'Etranger à la suite d'impôts inintelligents sur les véritables matières premières. Ce n'est pas tant la peine de parler toujours de la révocation de l'Edit de Nantes, pour que l'administration française renouvelle constamment la même erreur sous une autre forme, en refoulant à l'Etranger des industries qui ne demanderaient qu'à se développer en France, comme la production à bon marché de l'indigo artificiel, si des droits draconiens n'existaient pas sur la matière première qui sert à le préparer. Espérons qu'une suite favorable sera donnée à la lettre de la Société des Usines du Rhône.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 29 janvier. — Contribution à l'étude du rayonnement du radium. Note de M. H. Becquerel.

— Note sur les roches cristallines et éruptives de la Chine méridionale. Note de MM. Michel Lévy, A. Lacroix et Leclerc.

— Le bassin houiller du Gardet, les phénomènes de charriage. Note de M. Marcel Bertrand.

— Sur les volumes moléculaires de quelques dérivés du camphre. Note de MM. A. Haller et P. Th. Muller.

Le décrément de volume correspondant aux deux noyaux admis actuellement dans le camphre est d'environ 23 centimètres cubes, du moins pour les solutions toluéuiques qui sont à peu près quart normales. Ce nombre, quoique considéré comme provisoire, permettra néanmoins de fixer d'une manière suffisante le poids moléculaire des composés du camphre par la méthode des densités. Il permettra aussi de déceler l'existence et la production de nouvelles chaînes fermées dans les molécules dérivées du camphre.

— Matériaux d'étude topologique pour l'Algérie et la Tunisie. Note de M. Bassot.

— MM. Faye, Darboux, Cornu, Berthelot, Van Tieghem, Marey sont nommés membres de la Commission chargée de présenter une liste pour une place d'associé étranger.

— M. Henneguy est présenté en première ligne et M. Roule en deuxième ligne pour la chaire d'Embryogénie comparée, vacante au Collège de France.

— Sont nommés membres correspondants : pour la Section de Géométrie, M. Mittag Leffler ; et pour la Section de Géographie et Navigation, M. Bienaymé.

Commissions des Prix pour 1900. — *Prix Lalande* (Astronomie), MM. Lœwy, Callandreau, Faye, Janssen, Wolf.

Prix Plumey, MM. de Bussy, Sarrau, Maurice Lévy, Leauté, Guyon.

Prix Montyon (Mécanique), MM. Léauté, Maurice Lévy, Sarrau, Marcel Deprez, Sebert.

Prix extraordinaire de six mille francs, MM. Guyon, Bouquet de la Grye, de Bussy, Sarrau, de Jonquières.

Prix Poncelet, MM. Poincaré, Darboux, Sarrau, Picard, Jordan.

— M. le Président annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. Marion, correspondant pour la Section d'Anatomie et de Zoologie professeur à la Faculté des Sciences de Marseille et directeur du Musée d'Histoire naturelle de cette ville.

— M. le Président onnonce la mort de M. David Edward Hugues, très connu par ses importants travaux sur la télégraphie, la téléphonie et le magnétisme.

— Observation des Léonides en Russie, en 1899. Note de S. de Glasenapp.

— Sur le mouvement propre des étoiles voisines du soleil. Note de M. Duponchel.

— Sur les équations aux dérivées partielles. Note de M. Duport.

— Sur l'existence des dérivées secondes du potentiel. Note de M. Petrini.

— Sur la loi de résistance au mouvement des projectiles. Note de M. Paul Vieille.

— Sur la décomposition d'un mouvement lumineux en éléments simples. Note de M. Ch. Fabry.

— Sur la constitution de la lumière blanche. Note de M. Gouy.

Contrairement à l'opinion de M. Carvallo, qui admet que la lumière blanche est due à une perturbation périodique, l'auteur la considère comme formée d'oscillations amorties.

— Lumière polarisée émise par un tube de Geissler soumis à l'action d'un champ magnétique. Note de M. N. Dongier.

— Période d'établissement de l'étincelle électrique. Sa durée totale. Note de MM. Abraham et J. Lemoine.

1° La durée d'établissement de l'intensité lumineuse de l'étincelle ; 2° La durée de la disparition du champ électrique dans le condensateur de Kerr, autrement dit la durée de la décharge ; 3° Le retard possible du phénomène de Kerr sur le champ électrique. Tous ces phénomènes, pris isolément, n'ont pas une durée atteignant le cent-millionième de seconde

— Sur l'entraînement du chlorure d'argent par le chloramidure de mercure. Note de M. Leteur.

Quand on cherche à séparer le chlorure d'argent du chlorure mercureux au moyen de l'ammoniaque, on n'arrive pas à enlever la totalité du chlorure argentique. Pour obtenir une séparation complète on dissout le résidu des deux chlorures traités par l'ammoniaque dans l acide nitrique additionné d'un peu d'acide chlorhydrique pour transformer le chlorure mercureux en chlorure mercurique, et l'argent reste à l'état de chlorure insoluble.

— Action du cuivre sur l'acétylène, formation d'un carbure très condensé, le cuprène. Note de MM Sabatier et Senderens.

Si l'on fait passer un courant d'acétylène sur du cuivre, soit réduit, compact, en lames ou en fils à une température de 180 à 200°, on obtient un mélange de carbures éthyléniques : éthylène, propylène et butylène, avec de l'éthane et de l'hydrogène, et il se produit en même temps un hydrocarbure solide, jaune plus ou moins foncé, léger, mou, rappelant l'amadou dont il a l'aspect. Ce corps brûle avec une flamme courte et fuligineuse en répandant une odeur aromatique et laissant un faible résidu d'oxyde noir de cuivre. Sa composition est définie, et la proportion de cuivre qu'il contient peut varier de 1,7 à 3 %.

— Acidimétrie des acides polybasiques organiques. Note de M. Astruc.

Les acides bibasiques et tribasiques à fonction simple, à chaîne normale ou à chaînes latérales, ou à fonction mixte (hydrocarbure éthylénique, hydrocarbure acétylénique), alcool ou halogénée, accusent tous à la phtaléine du phénol, au bleu Poirrier, à la teinture de tournesol, à l'acide rosolique, une acidité correspondant au nombre de carbonyles dans la molécule.

A l'hélianthine A, l'acidité est généralement plus faible, mais la quantité de potasse nécessaire pour opérer en présence de ces acides le virage du réactif, qui est malheureusement toujours un peu incertain, permet quelques observations assez curieuses d'accord avec les données thermochimiques. Les acides oxalique, malonique et succinique (trois homologues supérieurs) présentent une acidité de plus en plus faible depuis le premier terme jusqu'au dernier, et l'acide sébacique est lui-même neutre. Pour les acides phtaliques, l'acidité diminue de l'acide otho à l'acide méta et au para. Les acides à hydrocarbures non saturés, tels que les acides maléique, fumarique et acétylène-dicarbonique, qui sont moins riches en hydrogène que l'acide succinique, offrent une acidité plus grande ; les acides itaconique, mésaconique et citraconique présentent des propriétés analogues.

— Sur l'acide isopyromucique. Note de M. Simon.

Limpricht avait signalé, dans la préparation de l'acide pyromucique au moyen de l'acide mucique, la formation d'un acide isomère de l'acide pyromucique. Ce dernier serait plus soluble dans l'eau que l'acide pyromucique, il fondrait à 70-82° et il se colorerait en vert par le perchlorure de fer. Depuis le travail de Limpricht, on ne s'est occupé de l'acide isopyromucique que pour en nier l'existence. M. Simon a repris l'étude de ce dernier et il est parvenu à en préparer en soumettant à la distillation un mélange d'acide mucique (350 grammes) et de bisulfate de potasse (550 grammes). Il passe pendant cette opération, à la température de 100-160°, un liquide aqueux, le thermomètre marque pendant la durée de l'opération 140° à 150°. On obtient ainsi 175 gr. d'un liquide qui, distillé sous pression réduite, fournit après distillation des deux cinquième du produit un résidu qui cristallise par refroidissement. Le corps ainsi préparé répond, quant à son point de fusion et à sa réaction avec le perchlorure de fer, à l'acide isopyromucique de Limpricht.

— Genèse des composés terpéniques dans la lavande. Note de M. Charabot.

1° L'acidité du produit provenant de la distillation de la lavande diminue à mesure que la tige vieillit ; 2° L'essence s'enrichit en éther jusqu'au moment du complet épanouissement de la fleur. La proportion d'éther diminue ensuite ; 3° La proportion d'alcool libre et la proportion d'alcool total diminuent dans l'essence jusqu'au moment où les fleurs sont complètement épanouies, en même temps que la proportion d'éther augmente, puis, lorsque la fleur se fane, l'essence s'enrichit en alcool alors qu'au contraire sa teneur en éther diminue.

— Sur un nouveau procédé d'extraction du caoutchouc contenu dans les écorces de diverses plantes et notamment des *Landolfia*. Note de MM. Arnaud et Verneuil.

Les applications industrielles du caoutchouc se multiplient de jour en jour, sans qu'il soit permis d'espérer que la production puisse indéfiniment s'accroître par l'exploitation des seules ressources naturelles et spontanées. Aussi les industriels ont-il déjà songé à utiliser les cultures intensives de certaines plantes à caoutchouc et le rapide essort que prennent les cultures coloniales justifie pleinement leurs espérances.

Les *Landolfia* tiennent le premier rang parmi les espèces à préconiser pour la culture, non seulement en raison de leur rapide croissance, mais aussi parce que le caoutchouc qu'ils fournissent est de toute première qualité.

Ces lianes croissent spontanément dans presque toute l'Afrique et fournissent déjà, par le procédé barbare de la saignée ou incision, une grande quantité de caoutchouc, très appréciée dans le commerce. Le procédé de la saignée, le seul universellement employé, réussit cependant médiocrement avec les lianes *Landolfia* ou autres, car le latex de celles-ci, loin de s'écouler facilement et abondamment comme cela a lieu pour les *Hevea* du Brésil ou les *Castilloa* de l'Amérique centrale, se coagule presque instantanément sur le lieu même de l'incision, laissant ainsi la majeure partie du caoutchouc dans les vaisseaux laticifères.

Depuis quelques années, on a beaucoup cherché une solution donnant satisfaction, mais presque tous les procédés proposés reposent sur l'emploi des dissolvants appropriés, tels que le sulfure de carbone, la benzine, etc., agissant sur les écorces de *Landolfia* desséchées et grossièrement pulvérisées. Mais les dissolvants doivent être employés en quantités énormes par rapport au caoutchouc, et, de plus, par évaporation, ils donnent toujours un caoutchouc ayant perdu une partie de sa tenacité et de sa valeur commerciale. Aussi, quelle que soit la simplicité relative d'un tel procédé, il n'en existe pas d'application industrielle.

On a aussi pensé à détruire, ou tout au moins à désagréger la cellulose de l'écorce, soit par l'action des alcalis, soit par celle des acides, afin de mettre en liberté le caoutchouc. Le procédé, récemment préconisé par M. Deiss, utilise l'action destructive de l'acide sulfurique concentré (1). Mais, quoique ce procédé soit appliqué pour traiter les écorces de *Willugbeia* dans la presqu'île de Malacca, il est trop coûteux pour que son application se généralise.

Les auteurs de la présente note on réussi à tourner la difficulté en traitant les écorces par un procédé purement mécanique sans aucune intervention chimique

Les écorces fraîches ou sèches de *Landolfia* (*Lianes Toll* du Sénégal ou *Lianes Gohine* du Soudan) ont donné d'excellents résultats, que nous résumons ci-dessous :

Les écorces sèches sont pulvérisées au pilon ou à la meule, puis tamisées de façon à séparer 40 à 50 pour 100 de poudre fine ne renfermant pas trace de caoutchouc.

Le résidu, en partie aggloméré par plaques, est imbibé d'eau chaude, puis soumis à un long broyage

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, janvier 1900, p. 15.

qui détermine la formation d'une pâte épaisse et friable, laquelle est ensuite tamisée au sein de l'eau chaude.

Un nouveau broyage du magma resté sur le tamis fait apparaître dans la masse des filaments vermiculaires blanchâtres de caoutchouc. Ceux-ci, par un battage suffisamment prolongé, s'agglomèrent de plus en plus et finissent par former des masses spongieuses renfermant la totalité du caoutchouc.

Pour séparer le reste de l'écorce adhérente, on projette le tout dans l'eau bouillante : le caoutchouc, plus léger, venant surnager à la surface, est facilement recueilli. Par un battage prolongé, on le transforme en une plaque ou réseau, formé de caoutchouc presque pur.

La purification complète s'effectue par passage aux cylindres, laminoirs à vitesses différentielles, comme cela se fait ordinairement pour la purification des caoutchoucs bruts.

Avec les *Landolfia* les rendements sont très bons : l'écorce aérienne fournit 8 à 9 $^0/_0$ de caoutchouc ; l'écorce de racine, 14 et 15 $^0/_0$ et davantage ; le tout venant, mélangé de brindilles de diverses espèces, donne encore 6 à 8 $^0/_0$.

Les dissolvants ne donnent pas de rendements plus forts, et encore faut-il tenir compte dans ce cas des résines et matières grasses dissoutes.

Ce procédé mécanique d'extraction, d'une grande simplicité, est applicable partout, et, de plus, par son mode d'obtention même, le caoutchouc ainsi préparé a subi une véritable purification et se trouve exempt des corps gras et résineux qui le souillent ordinairement, même quand il a été recueilli par coagulation directe du latex.

En résumé, le broyage, en milieu humide, procédant par écrasement ou percussion, combiné avec l'emploi judicieux d'eau chaude servant à la lévigation de la masse semi-pâteuse obtenue, conduit directement à l'extraction totale du caoutchouc contenu dans les écorces, et cela sans avoir recours à aucun réactif chimique.

— Défense de l'organisme contre les propriétés morbifiques des sécrétions glandulaires. Note de MM. Charrin et Levaditi.

— Sur la resorption intestinale des sucres. Note de M. Hédon.

— Les organes phériphériques du sens de l'espace. Note de M. de Cyon.

— La focimétrie photogrammétrique en microscopie. Note de M. V. Legros.

— Sur les transformations endomorphiques de l'andésite de Santorin sous l'influence d'enclaves énallogènes calcaires Note de M. Lacroix.

— Sur la non-existence du système hexagonal. Note de M. Wallerant.

— La géologie de l'Australie occidentale. Note de M. de Lapparent.

— M. Spalikowski adresse une courte note statistique relative au développement de l'alcoolisme.

— M. Lippmann présente trois photographies en couleur de tableaux obtenues par M. A. Cros au moyen du procédé de M. Ch. Cros.

Séance du 5 février. — Calcul de l'orbite d'une comète dont le mouvement géométrique est considérable. Note de M. O. Callandreau et M. O. Fayet.

— Localisation, élimination et origines de l'arsenic chez les animaux. Note de M. A. Gautier.

Des nombreuses et diverses constatations, poursuivies non sans peine presque sur tous les organes et excrétions de l'économie, il suit que c'est par les peaux, les poils, cheveux, ongles et autres produits épidermiques que s'élimine en grande partie l'arsenic normal (?). Une trace infime pour les 24 heures s'échappe aussi avec les produits de la digestion intestinale. Il en résulte aussi que l'arsenic ne se substitue au phosphore (?) même chez les animaux et dans les tissus les plus riches en nucléines, que rarement et à doses très faibles. Cette substitution a lieu électivement et seulement dans quelques organes très spéciaux qui conduisent ce métalloïde : thyroïdo-thymus, glande mammaire, peau, etc. (?) Elle doit répondre à une fonction encore inconnue, mais fort importante de ces organes, car la santé générale est incompatible avec la disparition complète de l'arsenic. Ce métalloïde a été trouvé en minimes proportions dans lesnavets, choux, pommes de terre, etc., il en est de même des organes animaux déjà indiqués. Tous ces produits ou organes peuvent servir d'aliment et, par conséquent, être une source d'arsenic pour les individus qui les absorbent. (Cette note soulève plus d'une objection. D'abord M. A. Gautier est-il bien certain de la fonction organique de l'arsenic ? Ce métalloïde ne provient-il pas de l'extérieur, et, absorbé continuellement, ne s'accumule-t-il pas dans certains organes, comme le font tous les minéraux ? L'air ne semble-t-il pas être un des véhicules les plus notoires de l'arsenic ? N'a-t-on pas trouvé dans l'air des villes de l'arsenic en proportion relativement élevée ? Que l'arsenic soit devenu indispensable à la vie, cela n'est pas absolument démontré, car il faudrait savoir si les individus qui habitent dans les régions élevées, où l'air n'est pas contaminé par les fumées de charbon de terre et autres, ont de l'arsenic dans leur organisme. Nous avons déjà fait remarquer, lors de la première communication de M. le Prof. Gautier sur le sujet en question, qu'il pourrait en être pour l'arsenic comme pour l'iode. On avait prétendu que l'iodothyrine existe chez tous les individus et chez les animaux ; or, il a été démontré qu'il n'en était rien. D'ailleurs, ce qui démontre que l'origine de l'arsenic est absolument extérieure, et que sa présence dans l'économie résulte d'une absorption, soit par les poumons, soit par la peau, c'est sa localisation dans cette dernière et dans les productions épidermiques. Du reste, non seulement nous sommes entourés d'air mais de poussières arsénifiées. On a trouvé de l'arsenic dans la boue des rues. Remarquons que M. Gautier n'a pas cherché l'arsenic dans les poumons, ce qui est là un oubli qu'il voudra bien réparer. Quant au point de vue médico-légal, signalons ce fait qu'à propos d'un fameux empoisonnement par l'arsenic, M. le Prof. Bouis fit rechercher si les tentures du logement ne contenaient pas de ce métalloïde. On constata en effet que l'arsenic existait dans les tissus-rideaux qui ornaient la chambre du défunt. De plus, l'honorable professeur fit remarquer que l'arsenic paraît très bien avoir pour origine une absorption par les voies respiratoires, et que la dose trouvée était inférieure à celle contenue dans 1 litre d'eau de la Bourboule que l'on pouvait ingérer en un jour. La docte

Faculté se révolta contre les conclusions de M. Bouis, et ce fut son avis qui l'emporta : la personne accusée d'empoisonnement fut condamnée. Or, voici que, par la voix d'un de ses plus célèbres représentants, la dite Faculté conclut que l'arsenic existe à l'état normal (?) dans l'organisme. M. le Prof. Bouis avait donc raison.)

— Essai d'une théorie mécanique de la formation des montagnes. Déplacement de l'axe terrestre. Note de M. Marcel Bertrand.

— Sur une maladie des raisins des vignes du Caucase. Note de MM. Prillieux et Delacroix.

Les observations faites sur les nombreux échantillons que la station de pathologie végétale de Paris a reçus à diverses reprises des vignobles des environs de Tiflis ne permettent certainement pas de nier absolument l'existence au Caucase du véritable Black-Rot causé par le *Guignardia Bidwellii*. Cependant elles autorisent à affirmer que la maladie que l'on a nommée Black-Rot au Caucase est le plus souvent différente de celle qui, sous ce nom, a produit tant en Amérique qu'en France, de si grands désastres, et que le champignon qui la produit appartient au genre *Guignardia*, mais est d'une espèce différente. Ce serait le Guignardia Reniformis nov. sp.

— Observations de la comète, 1899, IV (Tempel, 1873, II) faites au grand équatorial de l'Observatoire de Bordeaux, par MM. Rayet, Féraud et Esclangon.

— Sur la deuxième campagne de la princesse Alice, IIe Note de S. A. S. le prince de Monaco.

Commissions des prix pour l'année 1900.

Prix Damoiseau : MM. Lœwy, Callandreau, Faye, Radau, Wolf.

Prix Valz : MM. Faye, Lœwy, Janssen, Wolf, Callandeau.

Prix Janssen : MM. Janssen, Lœwy, Faye, Callandeau, Wolf.

Prix Montyon (statistique) : MM. Haton de la Goupillière, Brouardel, de Jonquières, Rouché, Laussedat, de Freycinet.

Prix Jecker : MM. Troost, Gautier, Moissan, Grimaux, Ditte, Lemoine.

— Etude sur la variation de la latitude à l'Observatoire de Teramo (Italie). Note de M. J. Boccardi.

— Sur une classe de transformations Note de M. Clairin.

— Sur la détermination de toutes les surfaces algébriques à double génération circulaire. Note de M. E. Cosserat.

— Sur les équations algébriques ou harmoniques. Note de M. Autonne.

— Sur les groupes des isomorphismes. Note de M. Miller.

— Sur les masses rectorielles de discontinuité. Note de M. A. Broca.

— Rayons X et décharge. Généralisation de la notion de rayons cathodiques. Note de M. Sagnac.

— Contribution à l'étude des stratifications. Note de M. Pellat.

— Sur la cristallisation métallique par transport électrique de certains métaux dans l'eau distillée. Note de M. Thomas Tommasina.

L'auteur a déjà signalé la formation de chaînes de dépôts électrolytiques qui résultaient du transport électrique du cuivre d'une électrode à une autre dans l'eau distillée. Une étude un peu plus approfondie du phénomène a montré que quelques-uns de ces dépôts, par exemple, ceux de zinc, sont cristallisés.

— Sur la tension superficielle de quelques liquides organiques. Note de MM. Dutois et Friderich.

De recherches entreprises pour vérifier les relations indiquées par Ramsay et Shields entre le coefficient de température et le poids moléculaire du liquide, on peut tirer les conclusions suivantes : 1° Le coefficient de température varie avec la température pour les liquides anormaux (c'est à dire ne conservant pas la même grandeur moléculaire dans l'intervalle de température étudié) ; 2° Ce coefficient est indépendant de la température pour les liquides normaux ; 3° Pour les liquides normaux, ce coefficient ne représente pas une constante unique pour tous les corps, et varie dans des limites plus étendues qu'on ne l'avait observé jusqu'à présent. Les deux premiers points confirment les conclusions de MM. Ramsay et Shields.

— Sur le dosage volumétrique de l'hydrogène et les tensions chimiques. Note de M. Alb. Colson.

L'oxyde d'argent a le pouvoir d'absorber l'hydrogène sans agir ni sur les carbures saturés, ni sur l'oxygène. Cet oxyde se comporte comme s'il émettait des vapeurs d'hydrogène, à toute température, et comme si l'hydrogène agissait principalement sur ces vapeurs.

— Action de l'ammoniaque concentrée sur l'iodure de mercurdiammonium Note de M. M. François.

La formation de l'iodure de dimercurammonium résulte de l'action des solutions concentrées d'ammoniaque sur l'iodure de mercurdiammonium $HgI^2 2AzH^3$ Cette action est limitée et réversible. Au moment de l'équilibre, un volume déterminé de la liqueur ammoniacale contient une quantité d'iodure d'ammonium libre constante pour une température donnée et pour une concentration donnée de l'ammoniaque.

— Sur les borates de la série magnésienne. Note de M. Ouvrard.

Si les méthodes par voie humide n'ont pas permis jusqu'à présent de préparer des borates tribasiques définis, par suite de la facile décomposition des borates par l'eau, il n'en est pas de même des procédés de la voie sèche, qui donnent des corps présentant, en général, par leur mode de formation, une stabilité plus grande vis-à-vis des agents de décomposition.

— Sur la valeur acidimétrique des acides maloniques substitués, comparée à celle des diacides normaux correspondants. Note de M. Massol.

1° Pour les acides normaux de la série oxalique, l'augmentation du poids moléculaire amène d'abord une diminution progressive de la valeur acidimétrique correspondant environ à 2 calories, puis à 1 calorie pour chaque CH^2 intercalé ; à partir du terme en C^5 la quantité de chaleur dégagée diminue peu à peu et tend progressivement vers un minimum qui sera atteint au moment où les deux carboxyles seront suffisamment éloignés pour ne plus réagir l'un sur l'autre ; 2° Pour la série homologue des acides maloniques monosubstitués, le phénomène est identique ; 3° Si l'on compare maintenant chaque acide monosubstitué avec son homologue normal renfermant le même nombre d'atomes de carbone et ayant,

par conséquent, même poids moléculaire, on constate que l'acide non normal dégage constamment plus de chaleur que l'acide normal

— Sur l'individualité de la *Séminase*, ferment soluble sécrété par les graines de légumineuses à albumen corné pendant la germination. Note de MM. Bourquelot et Hérissey.

Il résulte de cette note que le ferment liquéfiant l'albumen corné des légumineuses est bien un ferment spécial que les auteurs désignent sous le nom de *Séminase*.

— Influence d'un parasite sur la plante hospitalière. Note de M. Sauvageau.

— Sur la première plante fossile envoyée de Madagascar. Note de M. Bureau.

La plante en question est un *Equisetum* nouveau, l'*Equisetum Jolyi*.

— Sur les phénomènes de métamorphisme, de production de minerai de fer, consécutifs à la dénudation du plateau de Haye (Meurthe-et-Moselle). Note de M. Bleicher.

— Sur un nouveau groupe d'enclaves homœogènes des roches volcaniques, les microtinites des andésites et des téphrites. Note de M. Lacroix.

— Phénomènes d'optique atmosphérique observés au Pic du Midi et à Bagnères. Note de M. Em. Marchand.

— Nouvelles observations sur le vent relatif en ballon. Note de M. G. Hermite.

— Sur la production de rayons X secondaires par le corps humain et sur un point important de la technique radiographique. Note de M. Gulloz.

C'est à la production de rayons X secondaires par le corps humain qu'est due la formation du voile dans la radiographie des régions très épaisses.

— Des mouvements de l'air expiré pendant la formation des sons du langage. Note de M. E. Gellé.

— Sur le mécanisme de l'audition des sons et sur quelques phénomènes connexes. Note de M. Firmin Larroque.

— M Firmin Larroque adresse une note « Sur un granit pyrénéen ».

Ce granit contiendrait du diamant avec des paillettes de graphite.

— M Voigt adresse une réclamation de priorité au sujet d'une communication récente de M. Moreau sur le phénomène de Hall et les courants thermomagnétiques.

Séance du 12 février. — M. le Président annonce la mort de M. Emile Blanchard, doyen de la section d'anatomie et de zoologie, qui faisait depuis trente-huit ans partie de l'Académie où il avait succédé à Geoffroy-Saint-Hilaire. Après avoir en quelques brèves paroles retracé la vie de ce savant, il propose de lever la séance en signe de deuil après la lecture de la Correspondance.

— Recherches sur la série urique. Note de M. Berthelot.

Dans ces recherches, l'auteur n'a eu en vue que l'étude thermochimique des dérivés uriques Les données expérimentales montrent qu'il y a décroissance dans la chaleur dégagée par les atomes d'oxygène successivement combinés, ce qui est conforme à une relation fort générale dans l'étude des combinaisons formées en proportions multiples. Pour l'indol, par exemple, le premier atome d'oxygène dégage + 71,6 cal. (valeur voisine de + 69.8 observée pour l'hypoxanthine) et le deuxième atome + 35,1 cal. seulement. En ce qui touche la série urique, il convient de rappeler que les termes de cette série peuvent être, en général, regardés comme des diuréides, dérivés de 2 molécules d'urée associées avec un acide oxygéné dérivé de l'acide lactique (lactide, acide acrylique et isomères). La purine elle-même répondrait à un nitrile diuréique de l'acide acrylique (ou du lactide) $2CH^4Az^2O + C^3H^4O^2 - 4H^2O$. Il serait intéressant de comparer, d'une part, les chaleurs dégagées par la fixation elle-même de l'oxygène sur l'acide lactique ou acrylique, et, d'autre part, sur la purine. Enfin, la formation par les éléments de la purine peut être regardée comme fortement endothermique, ce qui serait conforme à la fonction nitrile de ce corps.

— Sur la dispersion du rayonnement du radium dans un champ magnétique. Note de M. H. Becquerel.

— Sur la synthèse de l'acide campholique au moyen de l'acide camphorique. Note de MM. Haller et Blanc.

L'anhydride camphorique, réduit en solution alcoolique par l'amalgame de sodium, donne le campholide. Ce dernier, traité en solution acétique par l'acide bromhydrique, fournit le bromocampholide qui, réduit à son tour par la poudre de zinc en solution acétique, donne l'acide campholique. On sait que le campholide, en tant que lactone, peut être transformé en dérivé cyané qui, par saponification, donne l'acide homocamphorique dont le sel de plomb produit du camphre droit par calcination.

— M. Schwendener est nommé Correspondant pour la section de botanique en remplacement du baron de Müller, décédé.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce qu'il a reçu avis officiel d'un legs de 4 000 livres sterling, fait à l'Académie par le Prof. Hughes pour récompenser une découverte dans les sciences physiques, particulièrement dans l'électricité le magnétisme ou leurs applications.

— Variations rapides de la vitesse radiale de l'étoile d'Orient. Note de M. Deslandres.

— Lois dynamiques des cyclones. Note de M. l'amiral Fournier.

— Sur les cercles tangents à quatre plans isotropes et sur les surfaces à double génération circulaire. Note de M. E. Cosserat.

— Sur les équations harmoniques et les surfaces isothermiques. Note de M. A. Thybaut.

— Sur les équations algébriques anharmoniques Note de M. Autonne.

— Valeur plausible d'une grandeur variable. Note de M. Estiene.

— A propos de deux problèmes de probabilité. Note de M. Andrade.

— Sur la méthode de Neumann et le problème de Dirichlet. Note de M. Stekloff.

— Sur les zéros des intégrales réelles des équations linéaires du troisième ordre. Note de M. Davidoglou.

— Sur la constitution de la lumière blanche. Note de M. Carvallo.

L'auteur, dans cette note, combat les arguments que M. Gouy avait opposés à sa théorie de la lumière blanche cansidérée comme une vibration amortie.

— Sur quelques conséquences des formules du prisme. Note de M. de Gramont.

— Nouvelle source de lumière pour la spectrométrie de précision. Note de MM. Fabry et Perot.

Le procédé consiste dans l'emploi d'une décharge électrique ou d'un arc jaillissant entre deux pôles contenant le métal à étudier ; on augmente la finesse des rails en plaçant l'arc dans le vide.

— Comparaison de diverses formes de l'interrupteur Wehnelt. Note de M. Albert Turpain.

Au point de vue de la durée et de l'économie, l'interrupteur Wehnelt à orifices doit être préféré à l'interrupteur à fil de platine.Tous les deux sont préférables à l'interrupteur de Foucault, tant à ces points de vue, qu'à ceux de la commodité et de la rapidité. Quant à la régularité et à la puissance, le Foucault, dans les limites de vitesse entre lesquelles il fonctionne, ne le cède pas au Wehnelt. Il permet, en outre, de faire varier à volonté le nombre des interruptions par seconde.

— Sur les courants thermomagnétiques. Note de M. G. Moreau.

— Synthèse totale de la phorone de l'acide camphorique. Note de M. L. Bouveault.

Pour faire la synthèse de la phorone, on opère de la façon suivante. On dissout 50 grammes d'α–méthylcyclopentanone obtenue au moyen de l'acide adipique dans cinq fois son poids d'acétone ordinaire pure et sèche et on ajoute en une fois le produit obtenu par la dissolution de 10 grammes de sodium dans 250 grammes d'alcool absolu. Le tout a été abandonné pendant un mois dans un endroit frais, puis neutralisé avec de l'acide sulfurique étendu et, enfin, agité avec de l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau, puis débarrassée de son éther. Le résidu est distillé sous pression réduite, ensuite sous une pression de 10 millimètres. Après trois rectifications, on recueille un liquide à odeur de menthe assez agréable, de couleur à peine ambrée, bouillant à 82-83° C. sous 10 millimètres et possédant la formule de la phorone. Son oxime fond à 117° dans un petit tube et à 125° sur le mercure. Son dérivé tribromé fond à 48° (Kœnigs 49–52°).

— Sur la composition de l'essence de santal des Indes Orientales. Note de M. Guerbet.

L'essence de santal fournit les composés définis suivants :

1° Deux carbures sesquiterpéniques $C^{15}H^{24}$, les *santolènes* α et β, liquides huileux, incolores, d'odeur faible. Le *santolène* α bout à 252-252°,5. Sa densité à 0° est 0,9134. Il est lévogyre $\alpha_D = - 13°,98$. Le *santolène* β bout à 261-262°. Sa densité à 0° est 0,9139. Son pouvoir rotatoire $\alpha_D = - 28°,55$;

2° Un mélange d'*alcools sesquiterpéniques* $C^{15}H^{26}O$ de pouvoir rotatoire variant entre $\alpha_D = - 9°,4$ et — 25°3. Ce seraient les *santalols* α et β ;

3° Un aldéhyde de formule $C^{15}H^{24}O$, le *santalal* liquide, incolore, huileux, possédant une odeur forte et comme poivrée, bouillant à 180° sous 40 millimètres. Sa semicarbazone fond à 212°. Peu soluble dans l'éther ordinaire et l'éther de pétrole, assez soluble dans l'alcool, surtout à chaud ;

4° Un acide liquide visqueux, incolore, bouillant à 210–212° sous 20 millimètres, insoluble dans l'eau, l'*acide santalique* ($C^{15}H^{24}O^2$) dont le sel de baryte cristallise en aiguilles solubles dans l'alcool à 60° ;

5° Un acide de formule $C^{10}H^{14}O^2$, l'*acide térésantalique* cristallisant en gros prismes incolores fondant à 157° et bouillant à 183° sous 28 millimètres ;

6° enfin des produits volatils (2 à 3 $^0/_{00}$) à la présence desquels l'essence paraît surtout devoir son odeur.

— Transformation de la nitrobenzine en phénylamine ou aniline par un ferment réducteur et hydrogérant de l'organisme. Note de MM. Abelous et Gérard.

— Utilisation, par les plantes, de la potasse dissoute dans les eaux du sol. Note de M. Th. Schlœsing, fils.

Il résulte de cette note que des plantes peuvent s'alimenter en potasse d'une manière très convenable aux seuls dépens de dissolutions qui n'en renferment que quelques millionièmes. L'eau est le véhicule de cette potasse, prélevée sur le stock relativement énorme d'alcali assimilable non dissous.

— Recherches sur la digestion des réserves dans les graines en voie de germination et leur assimilation par les plantules. Note de M. Mazé.

En résumé, les graines oléagineuses sont susceptibles de transformer le groupement CH^2 en groupement alcoolique CHOH par fixation d'oxygène (?).

— Nouvelles recherches sur l'évolution des monstrillides. Note de M. Malaquin.

L'ontogénèse des monstrillides crustacés copépodes parasites des annélides présente la série des phénomènes suivants :

1° Une évolution progressive de l'œuf jusqu'à la larve *nauplius*, à peu près typique du copépode ;

2° Une évolution régressive qui ramène l'embryon à un état pseudo-blastulaire indifférencié ;

3° Un parasitisme évolutif, qui comprend deux phases : *a*) Adaptation de l'embryon pseudoblastulaire indifférencié et formation d'un deuxième stade nauplien, parasite interne ; *b*) L'évolution continue progressivement ; l'ontogénèse forme les tissus et organes de l'adulte comme dans un développement direct.

— Sur une forme de silice anhydre optivement négatives. Note de M. Lacroix.

Cette silice, trouvée à Paris dans des fouilles pratiquées dans le Lutétien supérieur au voisinage du Val-de-Grâce, présente des caractères qui la différencient de la calcédoine. C'est une pseudo-calcédoine.

— Sur quelques granitoïdes du Cap Marsa. Note de MM. L. Duparc et F. Pearce.

— Examen de la météorite tombée le 12 mars 1899 à Bierbelé près de Borgo, en Finlande. Note de M. Stanislas Meunier.

— Chaleur spécifique de quelques substances organiques. Note de M. Fleury.

Cellulose sèche	0,336	calorie
» hydratée à 7 %	0,41	»
Laine sèche	0,393	»
» hydratée à 11 %	0,459	»
Cuir sec	0,357	»
» hydraté à 16 %	0,45	

M. Herrera adresse une nouvelle note sur l'imitation de divers phénomènes protoplasmiques avec l'oléate d'ammoniaque.

Séance du 19 février. — Recherches sur l'isomérie des dérivés sulfocyaniques. Note de M. Berthelot.

1° La substitution d'un groupe CH^3 à H absorbe, dans la formation du sulfocyanure de méthyle, de la chaleur comme dans les autres cas où l'azote est lié au carbone. 2° La transformation du sulfocyanure de méthyle en isosulfocyanure dégage + 10,5 cal. On observe pour le sulfocyanure d'éthyle des phémomènes thermiques du même genre. La formation de la thiosinamine dégage une quantité de ohaleur voisine de celle qui répond à la transformation de l'acide cyanique dissous et de l'ammoniaque dissous en urée dissoute.

— Sur la détermination des intégrales de certaines équations aux dérivées partielles par leurs valeurs sur un contour fermé. Note de M. E. Picard.

Déformation tétraédrique de la terre, déplacement du pôle. Note de M. M. Bertrand.

— Sur la culture des lupins bleus. Note de MM. Dehérain et Demoussy.

On peut conclure de cette note :

1° Que les lupins bleus ne peuvent utiliser l'azote atmosphérique sans l'intervention d'un secours étranger ;

2° Qu'ils peuvent se développer sans porter de nodosités aux racines ;

3° Que les nodosités renferment parfois des bactéries qui y vivent plutôt en parasites qu'en associées ;

4° Que l'échec de la culture du lupin bleu en terres arables résulte de ce que ces dernières ne contiennent pas de bactéries efficaces.

— Sur la nouvelle comète de Giacobini. Note de M. Perrotin.

M. Stokes est élu associé en remplacement de feu Weierstrass.

M Zittel est élu correspondant pour la section de minéralogie.

M. Pfeffer est élu correspondant pour la section de botanique en remplacement de feu M. Cohn.

— Sur les machines à calculer. Note de M. Torres.

M. Moïse Lion adresse un mémoire portant pour titre : « Recherches sur l'électricité ».

M. Mœlans adresse la description et les dessins d'un ballon parachute.

M. le Ministre de l'Instruction publique transmet à l'Académie des renseignements sur le météore tombé le 12 mars dernier à Bjurböle près Borgä (Finlande).

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance, trois volumes de l' « Annuaire du Muséum de Géologie et de Paléontologie de Bucharest », publié par G. Stéphanesco pour 1894-1895-1896.

— Détermination des surfaces ayant un système de lignes de courbures égales. Note de M. Bricard.

— Sur une transformation des surfaces isothermiques. Note de M. Guichard.

— Sur les problèmes de Neumann et de Gauss. Note de M. Stekloff.

— Sur les fonctions à quatre paires de périodes. Note de M. Humbert.

— Théorie des hélices propulsives. Note de M. Rateau.

— Sur la détermination des points de repère dans le specta. Note de M. Hamy.

— Détermination de nouveaux points de repère dans le spectre. Note de MM. Perot et Fabry.

— Sur une méthode pour la mise au point d'une lunette photographique. Note de M. G. Meslin.

— Nouvelle interprétation des résultats de M. Michelsohn pour l'analyse des lumières simples par la méthode des anneaux de Newton. Note de M. Carvallo.

— Disparition instantanée de la polarisation magnétique Note de MM. Abraham et Lemoine.

Il résulte de cette note que la polarisation rotatoire magnétique et le phénomène de Kerr suivent sans aucun retard les variations des champs qui la produisent.

— Sur un procédé de préparation des arséniures, des antimoniures alcalins et de quelques alliages des métaux alcalins. Note de M. Lebeau.

Ce procédé consiste à fondre ensemble le métal alcalin avec l'arsenic, le métal étant en excès et agissant comme dissolvant. Le produit obtenu est traité par le gaz ammoniac liquéfié à basse température.

En somme, ce procédé n'est qu'une modification de celui de M. Hugot.

— Sur l'iodure d'azote. Note de M. C. Hugot.

Un certain nombre de composés iodés de l'azote tels que $AzI^3,3AzH^3$, $AzI^3,2AzH^3$ et AzI^3AzH^3 ont été obtenus à l'état cristallisé par l'action du gaz ammoniac sous pression sur de l'iode contenu dans un tube plongé dans un mélange réfrigérant Ces combinaisons peuvent être considérées comme des combinaisons ammoniacales de l'iodure d'azote d'après la facilité avec laquelle elles perdent de l'ammoniaque.

— Méconine, acide opianique, acide hémipinique. Note de M. E. Leroy.

La méconine étant considérée comme un diméthoxyphtalide, la différence des chaleurs de combus-

tion entre ce corps et le phtalide correspond bien à celle que l'on observe entre l'anisol et le benzène, l'éther diméthylique de la résorcine et le benzène.

— Dédoublement du benzylidène camphre racémique. Isomorphisme des deux composants actifs. Note de M. MINGUIN.

Le dédoublement de benzylidène camphre est obtenu à la manière ordinaire (cessation de la sursaturation avec un composant actif droit ou gauche). On opère en solution toluénique. Il est à remarquer que les cristaux de dédoublement ont des pouvoirs inéganx entre eux et plus faibles que 430° qui est celui du benzylidène camphre. On peut expliquer ce fait en admettant que l'on a affaire ici à un phénomène d'isomorphisme. Les molécules cristallines du benzylidène camphre droit ou gauche ont leur position d'équilibre sur un réseau identique, mais elles peuvent exister non racémisées en proportions variables.

— Méthode rapide de dosage de l'acide carbonique dans divers gaz. Note de MM. Léo VIGNON et L. MEUNIER.

Ce procédé consiste à doser volumétriquement l'acide carbonique en présence de la phtaléine par l'eau de chaux que l'on ajoute peu à peu au moyen d'une burette dans un flacon spécial contenant un volume déterminé du mélange gazeux dans lequel on veut doser CO^2. On arrête l'addition d'eau de chaux lorsque la phtaléine vire au rose.

— Sur le dosage volumétrique de l'acide borique. Note de M. STOCK.

Le procédé indiqué dans cette note n'est pas autre que celui donné par M. Jones. La seule différence consiste en ce que l'on opère à l'abri du contact de l'acide carbonique qui altère les résultats, comme l'avait déjà signalé M. Jones. Or, la modification indiquée par M. Stock consiste à n'employer que des réactifs dont on a chassé l'acide carbonique par ébullition, et à faire bouillir la solution acidulée d'acide borique (Est-ce que l'ébullition d'une liqueur contenant de l'acide borique n'entraîne pas une perte appréciable de cet acide ?).

— Recherches sur la genèse des composés de la série du menthol dans les plantes. Note de M. E CHARABOT.

Au fur et à mesure que les parties vertes des plantes se développent, la proportion d'alcool combiné augmente. Lorsque l'huile essentielle, accomplissant son évolution, émigre vers les sommités fleuries, elle devient plus pauvre en éther. La proportion de menthone, très faible au début de la formation des grappes florales, augmente constamment pendant le développement de celle-ci, en même temps que diminue la richesse du menthol total.

— Sur un Epicaride nouveau : le *Crinoniscus equitans* (nov. sp. n. g.). Note de M. PÉREZ.

— Développement des azygospores de l'*Entomophthora*. Note de M WUILLEMIN.

Rapport entre la variation d'excitation des nerfs et la variation de densité des courants excitateurs à différents potentiels. Note de M. S. LEDUC.

— Le quotient de la fatigue $\frac{H}{N}$. Note de Mlle JOTEYKO.

— Nouvelle méthode pour la mesure de l'acuité auditive pour l'intensité des sons. Note de MM. TOULOUSE et VASCHIDE.

— Sur les asymétries normales des organes binaires chez l'homme. Note de M. GODIN.

— Sur la composition et la valeur alimentaire des mammifères, des oiseaux et des reptiles. Note de M. BALLAND.

— Sur les oscillations barométriques du 13 au 19 février 1900. Note de M. J. JAUBERT.

Séance du 26 février. — Sur la loi de rotation diurne du champ optique fourni par le sidérostat et l'héliostat. Note de M CORNU.

— Sur la composition en volume de l'acide fluorhydrique. Note de M. MOISSAN.

Dans cette note assez confuse, l'auteur arrive à cette conclusion que l'acide fluorhydrique est composé à l'état gazeux de volumes égaux de fluor et d'hydrogène.

— Etude sur la sérothérapie du charbon symptomatique. Note de M. ARLOING.

On peut dire que le sérum d'animaux immunisés contre le charbon symptomatique jouit de propriétés préventives, mais ses propriétés curatives sont incertaines.

— Le nouvel observatoire de Tananarive. Note du R. P COLIN.

— Le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. Eug. Beltrami, correspondant pour la section de mécanique, décédé à Rome le 18 février 1900.

— Observations de la comète Giacobini (1900 janvier 31) faites à l'observatoire de Paris. (Equatorial de la tour de l'ouest de 0m,305 d'ouverture) par M BIGOURDAN.

— Sur l'application de la Nomographie à la prédiction des occultations d'étoiles par la lune. Note de M. Maurice d'OCAGNE.

— Sur la méthode de Neumann et le problème de Dirichlet. Note de M. le KORN.

— Sur l'interprétation de l'effet thermomagnétique, dans la théorie de Voigt. Note de M. G. MOREAU.

— Remarque relative à une note récente de M. *Th. Tommasina*. Sur la cristallisation métallique par transport électrique de certains métaux dans l'eau distillée, par M. TOMMASI.

— De l'association des molécules chez les corps liquides. Note de M. D BERTHELOT.

Le calcul montre que les molécules liquides du sulfure de carbone et du chlorure d'éthyle ont les mêmes grandeurs qu'à l'état gazeux, et qu'elles ne manifestent aucune tendance à s'associer à l'état liquide. Les molécules liquides des trois alcools méthylique, éthylique et propylique sont partiellement associées, mais le facteur d'association est très peu influencé par la température et la pression, et reste à peu près le même dans toute l'étendue de l'état liquide.

— De l'oxydation par voie de déshydrogénation au moyen des ferrocyanures ; oxydation du camphre. Note de M. Étard.

Avec les ferrocyanures alcalins, l'oxydation se fait non par fixation d'oxygène, mais par simple perte d'hydrogène. Ils agissent plus spécialement sur les corps azotés par déshydrogénation. Il est possible, avec ces corps, d'oxyder des composés non azotés. Ainsi, le camphre soumis à leur action fournit de l'acide camphorique. Ce mode d'action tient à ce qu'il n'y a pas d'agents oxydants forts ou faibles, mais des points de combinaison et de décomposition dépendant des structures relatives de l'agent oxydant et du corps oxydé.

— Sur l'iodure de dimercurammonium anhydre, amorphe et cristallisé. Note de M. François.

Quel que soit son mode de préparation, le dimercurammonium est nn dérivé anhydre et ne contient pas d'hydroxyle comme on l'avait admis jusqu'à présent.

— Sur le dosage de l'ammoniaque et de l'azote. Note de MM. A. Villiers et E. Dumesnil.

Le procédé indiqué dans cette note ne concerne que l'évaluation de l'azote contenu dans un composé ; il n'a pas pour but de donner un moyen d'isoler ce corps des combinaisons dans lesquelles il se rencontre. Il consiste, au lieu de déterminer la quantité d'ammoniaque formée, soit dans les méthodes de Will et Warrentrap, soit dans celle de Kjeldahl, à doser l'azote par pesée à l'état de chlorure d'ammonium.

— Sur l équilibre chimique d'un système dans lequel quatre corps gazeux sont en présence. Note de M. Pelabon.

— Sur les eaux contaminées des puits de la Guillotière et des Brotteaux à Lyon. Note de M. Causse.

Les eaux des puits contaminés de Lyon renferment de la cystine (?) probablement sous forme de cystinate de fer. Elles donnent avec le chloromercurate paradiazosulfonate de sodium une coloration jaune orangé, dont l'intensité varie avec la proportion de cystine Quelques-unes de ces eaux contenaient de l'indigo. La fièvre typhoïde. qui a été manifestement provoquée par l'absorption de ces eaux, ne parait pas due dans ce cas à la présence du bacille d'Eberth et autres, ni à des albuminoïdes, ni à des nucléo-protéides.

— Elimination du cacodylate de soude par les urines après absorption par voie stomacale. Note de MM. Imbert et E. Badel.

1° Le cacodylate de soude a pour effet de diminuer dans des proportions notables la quantité d'urine émise ;

2° L'arsenic apparaît à la première émission d'urine, et son élimination après absorption sous forme de cacodylate par voie stomocale s'est prolongée pendant près d'un mois.

— Nouvelle réaction colorée de la tyrosine. Note de M. Denigès.

Cette nouvelle réaction consiste à faire réagir l'aldéhyde éthylique sur la tyrosine en milieu fortement sulfurique. Il se produit une coloration d'un beau rose carmin. Le réactif se prépare avec : aldéhyde bouillant à 21° 5 centimètres cubes, alcool à 90° C 10 centimètres cubes. On met dans un tube la tyrosine additionnée de 2 centimètres cubes d'acide sulfurique pur, et 3 à 5 gouttes de réactif aldéhydique que l'on n'ajoute que goutte à goutte, de deux ou trois secondes en deux ou trois secondes. Il faut avoir soin d'éviter que les gouttes ne soient versées le long des parois du tube, car il se développerait une coloration qui altèrerait la teinte finale. Quelques produits phénoliques et leurs éthers influencent le réactif aldéhydique ci-dessus

— Sur le pouvoir rotatoire de l'acide valérique actif. Note de M. Ph. A Guye et Mlle E. Aston.

L'acide valérianique, d'après les variations de son pouvoir rotatoire, peut être considéré comme contenant à l'état de vapeur un grand nombre de molécules complexes, ce qui conduit à une rotation spécifique (α) dans laquelle la valeur propre aux molécules simples est nécessairement masquée par celle des molécules complexes.

— Sur la pluralité de l'espèce dans le groseillier à grappes cultivé. Note de M. Ed. de Janczenski.

— Sur le parasitisme du *Phoma uniformis*. Note de MM Ravaz et Ronnet.

— Examen des fossiles rapportés de Chine par la mission Leclère. Note de M. Douvillé.

— Sur la dénudation de l'ensemble du plateau lorrain, et sur quelques-unes de ses conséquences. Note de M. Bleicher.

— Sur le débit comparé des deux reins. Note de MM. Bardier et Fraenkel.

— Action des courants de haute fréquence et de haute tension sur la tuberculose pulmonaire chronique Note de M. E. Doumer.

Ces courants amélioreraient d'une façon remarquable l'état des tuberculeux, l'amaigrissement demeurerait, et le poids augmenterait rapidement.

— Du traitement de l'infection tuberculeuse par le plasma musculaire ou zomothérapie. Note de MM. Héricourt et Richet.

Les auteurs de la présente note préconisent l'emploi du suc de viande pour le traitement de la tuberculose. Il y a bien longtemps que ce moyen thérapeutique a été indiqué. On n'est arrivé qu'à un seul résultat, c'est de dégoûter les malades de la viande et à fatiguer leur estomac au point qu'il ne supporte plus rien, et cela non à cause de la dégénérescence tuberculeuse de la muqueuse stomacale, mais par suite d'une intolérance caractéristique. La diarrhée devient beaucoup plus intense. Il est vrai que MM. Héricourt et Richet ont expérimenté sur des chiens, et non sur des hommes.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 14 février 1900

Statistique du Haut-Rhin. — Le secrétaire rappelle au comité qu'il a paru, en 1827, une statistique du Haut-Rhin dont le chapitre XVI, dû à la plume du Dr Penot, est consacré, tout entier, à l'histoire de l'indienne. Cet historique, très important, a été réédité et commenté par Cam. Kœchlin qui l'a augmenté d'une préface complétant, en certaines parties, la statistique jusqu'en 1867.

Le comité, en raison de la rareté et de l'importance de ce document qui n'existe pas dans nos publications, demande à la Société industrielle de le publier *in extenso* dans le Bulletin en lui conservant son titre original et sans le confondre avec la statistique de 1900 de l'Histoire documentaire, de façon à lui conserver toute son originalité.

Société d'incandescence. — Le comité de mécanique, chargé d'examiner la demande de prix formulée par cette société, demande l'adjonction de deux membres du comité de chimie. — Sont désignés MM. Ch. Weiss et Ferd. Oswald.

Acide lactique. — Son emploi dans le noir d'aniline pour ménager la fibre. M. C.-H. Bœhringer fils réclame la priorité de cette invention pour laquelle il est breveté, brevet 96600, classe 8.

Réserve au sel d'étain sous rouge de paranitraniline. — M. Félix Binder donne sur cette invention, dont il est l'auteur, quelques renseignements, dont le comité vote l'impression au Bulletin.

Enlevage à la soude sur tannin. — M. Félix Binder ajoute quelques observations au rapport de MM. Jaquet et Jeanmaire sur l'origine de ce procédé, dont il est l'auteur.

Brevet Rolffs. — Le secrétaire donne lecture d'un résumé de la demande en opposition, formulée sur l'initiative du comité de chimie, par les maisons d'impressions d'Alsace, à la prise de brevet Rolffs et adressée au Patentamt par le présidenl de la Société industrielle. — Le comité demande l'impression de ce résumé au Bulletin.

Dosage des chlorates. — M. Enrico Felli présente au comité un appareil nouveau pour le dosage des chlorates. Voici l'énumération faite, par l'auteur, des avantages qu'il présente : « L'emploi de l'acide chlorhydrique concentré et de chlorate solide réduit la durée de la réaction à un minimum. »

La séparation de la solution d'iodure et du liquide acide empêche la formation d'acide iodhydrique. La réunion de tout le système en un seul appareil permet d'amener la solution d'iodure dans le liquide qui dégage le chlore et rend inutile la distillation de ce métalloïde. Durée de l'opération 10 minutes.

Les résultats obtenus dans 6 analyses de chlorate de potasse sont très concordants. — Le comité prie M. Wild de faire un rapport sur ce nouveau procédé.

Noir d'aniline inverdissable. — M. Alb. Scheurer a fait ouvrir deux plis cachetés sur cette même question et décrivant deux méthodes différentes de réaliser le but.

La première consiste à développer le noir par les moyens ordinaires et à lui donner une teinture en dinitrosorésorcine. La seconde, qui s'applique spécialement aux noirs développés sur bistre de manganèse et aux noirs chromés consiste à lui donner un traitement chaud en chlorate de cuivre et sel d'aniline. — Le comité renvoie l'examen de ces deux plis à M. Henri Schmid.

Enlevage de couleurs basiques sur noir d'aniline avec acide tungstique (*Pli cacheté de M. Alb. Scheurer*). — Le noir Prud'homme, au lieu d'être plaqué sur tannin, est plaqué sur tissu préparé en acide tungstique. Cet acide fixe les couleurs d'aniline avec une célérité remarquable. Il suffit d'un vaporisage très court. Le tannin se combine beaucoup moins vite aux couleurs basiques que l'acide tungstique. C'est une propriété dont on pourra tirer parti pour d'autres fabrications.

Bistre de dianisidine (*Pli cacheté de M. Alb. Scheurer*). — Sur peroxyde de manganèse, les sels de dianisidine donnent un très beau bistre. — L'examen de ce pli est confié à M. Henri Schmid.

Enlevage, sur noir d'aniline, de couleurs opaques genre opaline fond noir. (*Pli cacheté de M. Alb. Scheurer*). — Pour obtenir sur fond noir des couleurs claires poussées au maximum d'éclat, il faut leur adjoindre un blanc couvrant le tissu. Ce principe n'est pas nouveau ; on a, de tout temps, mélangé aux couleurs claires à l'albumine du blanc de baryte. Les couleurs opaques au tungstate de baryte développé sur fibre s'associent parfaitement à la fabrication envelage sur noir d'aniline.

On imprime sur noir Prud'homme non développé une couleur au tungstate de soude (200 grammes par litre) teintée de vermillon, de vert Guignet, de chromate de plomb ou d'une couleur plastique quelconque. On vaporise le noir et on dégomme en chlorure de baryum. — L'examen de ce pli est renvoyé à M. Cam. Schœn.

Hygromètre-balance de M. Dorian. — Le secrétaire présente au comité l'étude qu'il a faite d'un nouvel hygromètre pour vaporisage créé par M. Dorian. C'est une balance dont l'un des plateaux, remplacé par un crochet, se trouve dans la vapeur et porte un échantillon de coton, tandis que l'autre plateau se trouve à l'extérieur de la cuve et permet de déterminer le poids de l'échantillon à n'importe quel moment de l'opération. Cet instrument, d'une précision étonnante, donne la solution complète du problème.

M. Alb. Scheurer lit ensuite une note sur les applications qu'il a faites de cet ingénieux appareil, au moyen duquel il a pu déterminer la capacité hygroscopique de différentes fibres dans la vapeur pure à 100° sans pression et à saturation.

Il a trouvé que 100 grammes de tissu sec (desséché à 100°) absorbent les quantités d'eau suivantes :

Coton	23	grammes	Jute	28,4	»
Laine mordancée	50	»	Lin	27,7	»
Soie blanchie	36,1	»			

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-QUATRIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIV[e] — 1[re] PARTIE

Livraison 701 — MAI — Année 1900

CÉRAMIQUE. — VERRERIE. — CIMENT

Par **M. A. Granger.**

Emploi des combinaisons fluorées comme opacifiants (1).

Introduits dans la composition du verre, quelques corps lui font perdre sa transparence et lui donnent un aspect laiteux ; certains fluorures, comme le spath-fluor, la cryolithe, jouissent de cette propriété. Benrath, Richter et Tscheuschner ont affirmé que ce phénomène n'était pas dû à la présence de combinaisons fluorées dans la masse. Tscheuschner pensait que l'opacité était amenée par la précipitation d'une certaine quantité d'alumine ; d'autre part les assertions de Benrath reposaient sur l'analyse d'un verre opaque blanc qui contenait :

Silice	67,07
Alumine	10,99
Oxyde de fer	1,02
Oxyde manganeux	1,09
Chaux	traces
Soude	19,83
	100,00

Benrath en concluait que la totalité du fluor ayant disparu pendant la fusion, on pouvait considérer la masse fondue comme une solution de silicate d'alumine dans le silicate de soude ; l'opacité provenait alors de la précipitation d'une certaine quantité d'alumine. Ce verre devait être ainsi constitué :

Sable quartzeux	10
Cryolithe	4
Oxyde de zinc	9

Il faut remarquer, de suite, que dans l'analyse de Benrath on ne trouve pas plus de trace du zinc que du fluor, on est alors en droit de ne pas accepter ses conclusions. En outre, il n'y a pas dans la composition une telle quantité d'alumine que l'on puisse affirmer que ce corps est en excès et doive se précipiter en partie. On obtient du reste des verres parfaitement transparents qui contiennent 15 % d'alumine.

En examinant les chiffres de l'analyse on trouve, au contraire, que la silice est en assez grande quantité pour former un silicate double d'alumine et de soude, et qu'il n'y a aucune raison d'invoquer une précipitation de l'alumine.

D'après Williams, un échantillon d'un verre analogue aurait donné à l'analyse :

Silice	63,84
Alumine	7,86
Oxyde de fer	1,50
Oxyde manganeux	1,12
Oxyde de zinc	6,99
Chaux	1,86
Magnésie	0,25
Soude	10,51
Fluor	8,05
	101,98
Il faut retrancher de ce total	3,39
	98,59

(1) *Sprechsaal*, 1900, 191.

Ce nombre représente l'oxygène correspondant à l'aluminium et au sodium combinés à 8,05 de fluor ; il faut le retrancher puisque l'on a dosé et compté ces métaux à l'état d'oxydes alors qu'ils ont été introduits comme fluorures. On peut calculer avec les chiffres de l'analyse la composition initiale du mélange ; on obtient alors :

Silice	67,19
Cryolithe	23,84
Oxyde de zinc	8,97
	100,00

Cette composition doit contenir plus de fluor que n'en indique l'analyse, on peut admettre qu'une partie de ce corps s'est dégagée à l'état de fluorure de silicium. Berzélius a démontré expérimentalement que les fluorures fondus avec du verre dégageaient du fluorure de silicium et qu'après refroidissement, la masse était porcelanique ; cette expérience justifie cette hypothèse.

Hagemann et Jörgensen trouvaient qu'un semblable verre était composé de :

Silice	63,40
Oxyde de zinc	6,50
Alumine	3,67
Soude	5,85
Oxydes de fer et de manganèse	4,40
Cryolithe	15,14
	98,96

On pouvait reconstituer un verre tout à fait semblable par la fusion de :

Sable	50
Oxyde de zinc	9
Feldspath	50
Spath fluor	16

D'autre part, Richter a constaté que le fluorure de calcium, introduit dans la composition d'un verre en place de chaux, donnait un verre transparent. Pour lui, par conséquent, l'opacité n'est pas causée par l'introduction de composés fluorés. L'analyse vient malheureusement infirmer cette conclusion, on ne trouve pas trace de fluor ; ce corps, par suite du peu de fusibilité du verre étudié, s'est dégagé à haute température à l'état de fluorure de silicium, et le calcium s'est transformé en chaux.

$$2\,CaFl^2 + SiO^2 = 2\,CaO + SiFl^4.$$

Comme d'autre part certains verres à bouteilles renferment plus d'alumine que les verres additionnés de cryolithe et que, même refondus, ils restent transparents tandis que les verres à la cryolithe prennent de suite, par un refroidissement rapide, de l'opacité, on est amené à réfuter encore une fois l'hypothèse, déjà citée, d'une précipitation d'alumine dans la masse du verre.

Si l'on soumet à la chaleur un mélange de :

Sable	100
Carbonate de soude	21
Carbonate de potasse	6
Carbonate de chaux	6
Cryolithe	16

on constate que le verre, trouble au début, va en s'éclaircissant à mesure que la température s'élève et que la fusion s'avance. Il est donc hors de doute que ce sont bien les composés fluorés qui déterminent l'opacité. Le départ du fluor est facilité non seulement par l'élévation de la température, mais aussi par la présence d'oxydants qui peuvent provoquer l'oxydation des métaux combinés au fluor (l'azotate de potasse, par exemple).

Il reste à examiner à quelles conditions de prix on peut se procurer les divers agents fluorés destinés à produire l'opacification.

Si l'on part de la cryolithe naturelle, on obtiendra un très beau verre en prenant :

Sable	100	kilogrammes
Carbonate de soude	20	»
Carbonate de potasse	6	»
Cryolithe	16	»
Carbonate de chaux	6	»
Arsenic (anhydride arsénieux)	1	»

En employant la cryolithe dite artificielle, on se servira de la composition :

Sable		100	kilogrammes
Carbonate de potasse		10	»
Carbonate de soude		14	»
Azotate de potasse		2	»
Cryolithe artificielle	Fluorure de sodium	10	»
	Alumine	14	»
	Oxyde de zinc	3	»

En comptant la cryolithe à 125 francs les 100 kilogs, on trouve que l'agent opacificateur revient à 20 francs ; avec la cryolithe artificielle, la dépense est plus élevée et se monte à 33 francs sans compter les frais de licence, car le produit est breveté.

Le Dr Rickmann et M. Rapp ont proposé l'emploi des fluosilicates d'étain ou de cérium.

Le fluorure d'antimoine peut être employé aussi et à moins de frais. Ces derniers composés introduisent des métaux oxydables, comme l'étain et l'antimoine, et les oxydes de ces éléments sont eux-mêmes des opacifiants, dont l'action est mal connue, il est vrai, mais dont l'effet peut s'ajouter à celui du fluor.

Métaux et lustres métalliques (1).

Les métaux nobles, comme l'or, l'argent, le platine sont souvent employés pour le décor des pièces céramiques. On les applique au pinceau en poudre fine.

L'or à polir se prépare en précipitant, comme on le sait, une solution de chlorure d'or par un réducteur (sulfate ferreux, azotate mercureux ou acide oxalique). L'or précipité par le sulfate ferreux est très dense, il n'est bon que pour les pièces qui demandent une dorure très solide ; au contraire, l'or obtenu avec l'azotate mercureux est plus volumineux que le précédent. Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'acide oxalique qui donne un précipité très divisé et très pur ; on peut obtenir de l'or encore plus divisé en ajoutant à la solution d'or du carbonate de potasse. Il se forme un chloraurate qui, par réduction, laisse déposer de l'or extrêmement fin.

On peut employer l'argent sous forme de carbonate ; ce dernier sel se détruit sous l'action de la chaleur et laisse de l'argent métallique. L'argent précipité par le cuivre peut aussi être utilisé.

Le platine se prépare en chauffant un mélange de chloroplatinate d'ammonium et de sel marin jusqu'à cessation de fumées blanches. Le résidu est très poreux ; on le lave à l'eau chaude pour le débarrasser du sel marin et on le sèche.

On peut se servir aussi des métaux en coquilles, la pulvérisation est alors obtenue mécaniquement. Ce mode d'emploi est coûteux.

On applique ces métaux avec un fondant approprié. Le fondant se compose d'azotate basique de bismuth pur mélangé de 1/12 de borax fondu pulvérisé. On prend pour l'usage, pour 100 de métal en poudre, 8 à 10 de ce mélange. On écrase avec de l'essence épaisse étendue, on pose au pinceau, on cuit et on polit ensuite au brunissoir les parties recouvertes de métal, car elles sortent mates de la mouffle.

Ces métaux sont appelés métaux à polir, dans les préparations dites or, argent ou platine brillants, le métal sort brillant de l'appareil de cuisson. La couche est très mince et le procédé permet d'obtenir une décoration bon marché, mais moins résistante que la précédente.

Les procédés de préparation ont été longtemps tenus secrets. Actuellement, un certain nombre de recettes sont dans le domaine public et nous allons en citer une.

On prépare d'abord du baume de soufre en chauffant 10 parties de soufre avec 50 parties d'essence de térébenthine résinifiée. On dissout ensuite de l'or dans l'eau régale et on concentre la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse. On verse alors dans un mélange d'essence de lavande et de baume de soufre ; pour 1 partie d'or on prend de 8 à 9 parties de ce mélange. On agite jusqu'à ce que le sulfure d'or formé se soit redissous, et ensuite on abandonne au repos. Au bout de 24 heures on ajoute pour 1 partie d'or une demi-partie d'azotate basique de bismuth, on mélange et on laisse déposer. On peut faciliter l'éclaircissement de la liqueur en y ajoutant du sulfure de carbone que l'on laisse évaporer à l'air. La masse prête à l'emploi a alors une consistance sirupeuse.

On préparerait de même, avec le chlorure de platine et l'azotate d'argent, le platine et l'argent brillants.

Les couleurs de lustre sont des préparations moins riches en métal que les précédentes. Elles déposent sur les pièces une couche de métal excessivement mince qui, si elle n'offre rien de particulier quand on la regarde par transparence, donne par réflexion les colorations des lames minces. Brianchon, l'inventeur de ce genre de couleurs, les préparait ainsi : à un mélange de 75 parties d'essence de lavande, 30 parties de colophane et 10 parties d'azotate basique de bismuth fondu au bain de sable on ajoutait le colorant. Le colorant était fait en versant dans 30 grammes de résine fondue 10 grammes environ du sel métallique choisi, puis en étendant la composition retirée du feu, mais encore liquide, de 35 grammes d'essence de lavande. Dans ces lustres, le nombre des métaux que l'on peut introduire est beaucoup plus grand (cuivre, plomb, fer, urane, chrome, manganèse, etc.).

On peut tirer un grand parti de ces lustres. En faisant varier les proportions de fondant et de colorant, on peut obtenir différents effets, ainsi :

10 parties de préparation d'or et 2 parties de fondant au bismuth donnent des reflets dorés, en faisant varier le rapport et en prenant 4/2, 2/4, 2/8 on a alors d'autres reflets, roses, bleus violacés et bleus.

---

(1) *Sprechsaal*, 1900, 92.

Les procédés que nous venons de décrire sont assez anciens pour la plupart et demandent certaines précautions pour leur réussite. Les roses sont délicats à obtenir, avec un feu trop faible les lustres sont bleus et les roses ne sont jamais purs, mais toujours teintés de bleu.

Le Dr Zsigmondy [1] d'Iena vient de faire breveter un nouveau procédé pour l'obtention des couleurs de lustre d'or sur verre, porcelaine, etc., procédé qui serait exempt, d'après son auteur, de ces inconvénients.

Les solutions d'or sont préparées comme les liqueurs résinées et sulfurées destinées à la préparation de l'or brillant, puis on les mêle à des combinaisons convenables de silicium. Voici comment on peut opérer. On fait d'abord un mélange d'alcool benzylique 20 grammes, essence de Mitcham 30 grammes et essence de térébenthine 50 grammes, puis on ajoute lentement 15,2 gr. de tétrachlorure de silicium en refroidissant. On chauffe ensuite le tout et on concentre jusqu'à ce que le poids soit réduit à 37 grammes, on verse alors de nouveau de l'essence de térébenthine (20 grammes) et de l'essence de Mitcham (15 grammes) et l'on concentre encore une fois.

Il n'y a plus qu'à ajouter la solution du sel d'or. Suivant les rapports de silice et d'or on obtiendra des tonalités différentes. Pour 0,2 de silice et 1 d'or, les lustres sont pourpres violets ; en prenant de 0,7 à 1 de silice pour 1 d'or, la coloration est rose, et si l'on force la dose de la liqueur renfermant les composés siliciques, le ton tourne au rouge. On donne de la solidité et de la variété aux couleurs en ajoutant à la composition ci-dessus des oxydes métalliques. Ainsi, par exemple, l'introduction de résinate de bismuth violace le ton et le soutient.

Sur l'introduction de l'anhydride phosphorique dans les verres [2].

M. Oscar Inwald s'est proposé d'étudier l'action de l'acide phosphorique, quand on le substitue à une certaine quantité de silice, dans certains silicates vitreux.

L'auteur prend comme type de verre normal la formule proposée par Schwarz.

$$M^2O, MO, 6SiO^2$$

dans laquelle M^2O est représenté par de la potasse, de la soude et MO par la chaux ou l'oxyde de plomb.

I. *Verres normaux phosphatés.* — On a fondu les 10 verres suivants :

(1)	Na^2O	CaO	5 SiO^2	1 P^2O^5	(6)	Na^2O	CaO	5,85 SiO^2	0,15 P^2O^5
(2)	Na^2O	CaO	5,5 SiO^2	0,5 P^2O^6	(7)	Na^2O	CaO	5,90 SiO^2	0,10 P^2O^5
(3)	Na^2O	CaO	5,6 SiO^2	0,4 P^2O^5	(8)	Na^2O	CaO	5,925 SiO^2	0,075 P^2O^5
(4)	Na^2O	CaO	5,67 SiO^2	0,33 P^2O^5	(9)	Na^2O	CaO	5,95 SiO^2	0,05 P^2O^5
(5)	Na^2O	CaO	5,75 SiO^2	0,25 P^2O^5	(10)	Na^2O	CaO	5,975 SiO^2	0,025 P^2O^5

Ces verres ont la composition centésimale :

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Soude	11,07	11,95	12,13	12,27	12,44	12,64	12,75	12,85	12,86	12,91
Chaux	10,00	10,77	10,96	11,09	11,23	11,42	11,52	11,56	11,61	11,67
Silice	53,57	63,59	65,78	67,32	69,23	71,59	72,81	73,41	74,05	74,68
Anhydride phosphorique	25,36	13,69	11,12	9,26	7,10	4,35	2,92	2,19	1,48	0,74

Ces échantillons ont été composés avec les mélanges ci-dessous :

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sable siliceux	150	165	336	340,2	345	351	354	355,5	357	308,5
Carbonate de sodium	53	53	61,16	106	106	106	106	106	106	106
Marbre	50	50			25	70	70	77,5	85	92,5
Anhydride phosphorique	71									
Acide métaphosphorique		71								
Phosphate de calcium			108,8	108,8	81,58	32,62	32,62	34.47	16,31	8,15
Phosphate de sodium			50,12							

L'échantillon 1 était fondu, mais non vitreux, à 1570° ; chauffé à la même température, le n° 2 donnait une masse marbreuse et d'aspect vitreux.

Le 3 à 1490° était fondu ; chauffé plus fort, à 1570°, il formait une masse vitreuse. A 1490°, le 5 était déjà bien fondu, en élevant la température jusqu'à 1570° il se transformait en un beau verre blanc opaque ; les mêmes résultats ont été constatés à 1450° et 1510° avec le n° 6. Le 7 a fourni après une chauffe à 1450° un verre transparent, mais contenant des grains opaques ; à

(1) *Loc. cit.*, p. 275. — (2) *Die Chemische Industrie*, 1899, 376.

1510° il donnait, suivant que le refroidissement était rapide ou lent, un verre complètement transparent ou opacifié à la surface et fortement réfringent. En réchauffant à 100° l'essai refroidi rapidement, ce verre s'opacifiait. L'essai 8 s'est comporté comme le 7.

A 1470° le 9 a donné un verre transparent qui, réchauffé, s'est opacifié par places.

Le 10 est un verre transparent dans lequel l'opalisation par réchauffement s'est fait à peine sentir.

Ces résultats montrent que la substitution partielle de la silice par l'anhydride phosphorique dans les trisilicates n'est possible que dans des limites très restreintes, puisque l'opalisation se produit si facilement.

II. *Influence de la teneur en chaux.* — Les essais ont porté sur le verre n° 7 dans lequel, en gardant le même rapport de l'anhydride silicique à l'anhydride phosphorique, on fait des additions de chaux (1). On a chauffé à 1490° les trois essais :

(11)	Na^2O	1,1 CaO	5,9 SiO^2	0,1 P^2O^5
(12)	Na^2O	1,25 CaO	5,9 SiO^2	0,1 P^2O^5
(13)	Na^2O	1,5 CaO	5,9 SiO^2	0,1 P^2O^5

et on a obtenu chaque fois un verre complètement transparent. En les réchauffant, une grande différence s'est manifestée dans leurs propriétés.

Pendant que le 11 donnait un verre opacifié, le 12 était le siège d'une précipitation partielle irrégulière et le 13 restait absolument transparent.

La fusibilité diminue donc le pouvoir perturbateur de l'anhydride phosphorique, puisque c'est le verre qui possède le point de fusion le moins élevé qui garde sa transparence.

III. *Influence de la soude.* — Dans les essais 14, 15. 16, la composition normale a été conservée, l'on a simplement fait varier le rapport de la soude à la chaux, mais les quantités introduites ont toujours donné une somme correspondant à une molécule d'oxyde basique.

(14)	1,6 Na^2O	0,4 CaO	5,75 SiO^2	0,25 P^2O^5
(15)	1,5 Na^2O	0,5 CaO	5,75 SiO^2	0,25 P^2O^5
(16)	1,25 Na^2O	0,75 CaO	5,75 SiO^2	0,25 P^2O^5

L'essai 14 a donné à 1450° un verre bien fondu, un peu opalisé. Les nos 15 et 16, fondus à la même température, étaient opacifiés mais bien fondus.

Ici encore c'est le verre le plus fusible qui conserve sa transparence.

IV. *Influence de l'anhydride borique.* — En remplaçant partiellement la silice par l'anhydride borique, on prépare les verres boro-phosphatiques 17 et 18.

(17)	1,25 Na^2O	0,75 CaO	5,42 SiO^2	0,33 B^2O^3	0,25 P^2O^5
(18)	Na^2O	CaO	5,42 SiO^2	0,33 B^2O^3	0,25 P^2O^5

qui n'ont donné, ni l'un ni l'autre, de masses transparentes. Tous étaient opalisés ; leur dureté était assez grande. Les tentatives n'ont pas été continuées sur des verres plus alcalins, car l'altérabilité de ces derniers eût été trop grande.

V. *Influence de l'oxyde de plomb.* — On a conservé dans ces essais la teneur en anhydride phosphorique de la série des nos 14, 15 et 16, et l'on a étudié successivement :

(19)	1,25 Na^2O		0,75 PbO	5,75 SiO^2	0,25 P^2O^5
(21)	1,25 Na^2O	0,30 CaO	0,45 PbO	5,75 SiO^2	0,25 P^2O^5

Fondu à 1450° le n° 19 était presque pur ; on remarquait une très faible opalescence, alors que le verre 16 ayant presque la même composition, sauf le remplacement de CaO par PbO, était absolument trouble dans les mêmes conditions de température. Comme le verre 19 avait été préparé en partant de phosphate de sodium, on a refait un nouveau mélange de même composition, seulement l'anhydride phosphorique a été introduit sous forme de phosphate de plomb.

Le produit de la fonte n° 20 a été identique à l'essai 19 ; la différence d'allure tenait donc bien à la teneur en chaux. Réchauffée, la masse ne s'est pas comportée comme les verres calciques, l'opalisation s'est limitée à la surface. La matière s'était recouverte d'une couche mate, peu adhérente et fissurée, que l'on pouvait facilement détacher avec une pointe.

Le n° 21 diffère du précédent en ce que la chaux n'est que partiellement remplacée par l'oxyde de plomb. Le verre obtenu était opaque.

L'auteur de ces recherches pense que le phosphate de calcium ne prend pas part directement à la formation du verre, qu'il se dissout simplement dans le silicate et qu'il se produit ainsi à haute température une solution de phosphate de calcium, solution pouvant abandonner une certaine quantité du corps dissous pendant le refroidissement.

(1) L'auteur dans ce cas ne garde plus la même acidité, et le rapport de la base à l'anhydride va changer.

VI. *Action de l'eau sur les verres phosphatiques.* — Il était intéressant de savoir si ces verres pouvaient résister aux agents atmosphériques et, en particulier, à l'action de la vapeur d'eau. Pour étudier leur solubilité on a pulvérisé chaque verre, puis on l'a passé dans deux tamis et l'on a laissé de côté la poussière fine et les gros morceaux, de manière à ne faire porter les essais que sur une poudre, pas très fine, mais dont la dimension des grains était comprise dans des limites déterminées. On pesait 10 grammes de matière que l'on chauffait, pendant 6 heures, au bain-marie, dans une capsule de platine contenant 100 centimètres cubes d'eau distillée. On abandonnait ensuite au refroidissement pendant 18 heures et l'on filtrait, sur un filtre taré, le résidu dont on déterminait le poids.

On a trouvé que pour le verre normal de Schwarz Na^2O, CaO, $6SiO^2$ et les essais 7, 18, 19, la solubilité n'atteignait pas 0,5 %. La solubilité était plus grande dans les verres phosphatiques que dans les verres siliceux et pouvait atteindre une assez grande valeur (75 % pour le verre 14), la solubilité augmentait avec la teneur en anhydride phosphorique comme le montrent les résultats suivants :

	Solubilité %
Na^2O CaO 6 SiO^2	0,26
Na^2O CaO 5,9 SiO^2 0,1 P^2O^5	0,417
Na^2O CaO 5,75 SiO^2 0,25 P^2O^5	1,269

Si maintenant la teneur en alcalis augmente aux dépens de la chaux, la solubilité devient encore plus grande

	Solubilité %
1,25 Na^2O 0,75 CaO 5,75 SiO^2 0,25 P^2O^5	7,03
1,50 Na^2O 0,50 CaO 5,75 SiO^2 0,25 P^2O^5	7,08
1,60 Na^2O 0,40 CaO 5,75 SiO^2 0,25 P^2O^5	75,00

L'introduction de l'anhydride borique entraîne au contraire une diminution dans la solubilité ; les verres 17 et 18 sont plus résistants que les verres 15 et 16 dont ils dérivent.

		Solubilité %
(5)	Na^2O CaO 5,75 SiO^2 0,25 P^2O^5	1,269
(17)	Na^2O CaO 5,42 SiO^2 0,33 B^2O^3 0,25 P^2O^5	0,470
(15)	1,25 Na^2O 0,75 CaO 5,75 SiO^2 0,25 P^2O^5	7,03
(18)	1,25 Na^2O 0,75 CaO 5,42 SiO^2 0,33 B^2O^3 0,25 P^2O^5	6,60

L'oxyde de plomb, substitué à la chaux, a donné une grande résistance au nouveau verre ainsi formé, comme on le voit en comparant les solubilités :

		Solubilité %
(16)	1,25 Na^2O 0,75 PbO 5,75 SiO^2 0,25 P^2O^5	7,03
(19)	1,25 Na^2O 0,75 PbO 5,75 SiO^2 0,25 P^2O^5	0,32

Conclusions. — 1° Dans les verres normaux la précipitation du phosphate de calcium, dissous pendant la fusion, se produit pendant le refroidissement et amène l'opalisation de la masse.

2° Le pouvoir dissolvant du verre pour le phosphate de calcium est très limité ; on ne peut pas dépasser dans la substitution de l'anhydride phosphorique à l'anhydride silicique 1/4 de molécule.

3° On peut obtenir facilement des verres phosphatiques à des températures peu élevées, soit en augmentant la teneur en soude aux dépens de la chaux, soit en introduisant de l'anhydride borique, soit enfin en remplaçant de la chaux par de l'oxyde de plomb [1].

Fabrication de la tôle émaillée [2].

Les objets à émailler sont d'abord portés au rouge afin de détruire les matières grasses qui peuvent les recouvrir ; l'opération se fait dans les mouffles qui servent à la fusion de l'émail. Il faut ensuite débarrasser le métal de l'oxyde qui s'est formé ; on le décape alors dans un bain acide contenant soit 1 volume d'acide chlorhydrique et 2 volumes d'eau, soit de l'acide sulfurique étendu. La durée de l'immersion varie avec l'état du bain ; une demi-heure suffit largement quand le liquide est frais, une durée plus longue est nécessaire au bout de quelque temps d'usage. Quand on veut avoir un bain régulier comme attaque, on ajoute toujours à chaque bain neuf un certain volume de l'ancien. Dès que le métal est devenu brillant, il faut arrêter l'action de l'acide, plonger la pièce dans l'eau et la laver à l'eau courante.

Après le rinçage, on polit la tôle au sable et on passe les pièces dans une solution chaude de carbonate de soude qui les débarrasse des dernières traces d'acide. On sèche ensuite rapidement sans s'occuper de la liqueur alcaline qui reste adhérente aux objets.

---

(1) Toutes les températures indiquées ont été déterminées avec les montres de Seger.
(2) *Sprechsaal*, 1900, 306.

L'émaillage se fait en deux fois ; alors que, sur cuivre ou or, il y a une adhérence immédiate de l'émail au support, il est nécessaire pour le fer de poser une première couche qui servira de support à l'émail. Suivant la forme de l'objet, on l'émaillera par trempage ou par arrosement.

On sèche alors les pièces émaillées et on cuit. La cuisson se fait dans des mouffles ayant 1,50 m. de profondeur et 0,80 m. en largeur et en hauteur. Le chauffage est combiné de telle sorte que la flamme passe, pendant une demi-heure, devant la partie antérieure de la mouffle et pendant une autre demi-heure derrière la mouffle.

On place les pièces sur une grille de fer et on les dispose sur des supports appropriés. Pendant qu'une grille est dans la mouffle, on en remplit une seconde qui vient remplacer la première dès que celle-ci est sortie.

L'émail de fond est moins fusible que l'émail dont on le recouvre et celui-ci doit, pour obtenir une bonne adhérence, être rapidement fondu. De la conduite de la mouffle dépend le succès de l'opération. La durée du séjour en mouffle est variable ; on compte en moyenne de 5 à 10 minutes.

L'émaillage en deuxième couche ne présente rien de particulier. En général, pour obtenir une surface régulière, une couche ne suffit pas et, après le deuxième feu, on repasse une nouvelle couche.

Pour préparer ces émaux on commence par fritter une partie des éléments composants pour chasser l'eau et amener le tout à l'état insoluble. Le frittage se fait au creuset ou dans un four et la masse fondue est projetée dans l'eau. Le refroidissement brusque divise la masse, que l'on broie ensuite.

La finesse ne doit pas être poussée trop loin et l'on doit sentir encore le grain entre les doigts.

On peut décorer les tôles émaillées avec des couleurs vitrifiables, de l'or brillant. On cuira dans les mouffles dont on se sert pour l'émaillage, en ayant soin d'opérer à une température un peu moins élevée que pour la fusion de l'émail.

Voici quelle est la composition de quelques-uns de ces émaux :

Émaux de fond

	Fritte I	Frite II		Fritte I	Fritte II
Borax	32	41	Fluorure de calcium	3	6
Sable	20	16	Azotate de potasse	2	4
Feldspath	28	30	Oxyde de cobalt	0,18	3
Craie	9		Bioxyde de manganèse	0,50	0,15
Carbonate de soude anhydre	6		Oxyde de nickel		0,10

On mélange :

I		II	
Fritte I	92	Fritte II	95
Argile	8	Argile	5

Émaux blancs

	Email de fond	I	II	III
Borax	25	26	18	15
Sable	30	8	17	19
Feldspath	38	32	44	39
Carbonate de soude anhydre	8	9	6	
Fluorure de calcium	2	6		1
Azotate de potasse	1	3	2	6
Cryolithe	6	5	13	12
Oxyde d'étain		11		
Craie				7
Magnésie				1

On prend :

Fritte de fond	95	Fritte I	86	Fritte II	96	Fritte III	84
Argile	5	Argile	6	Argile	4	Oxyde d'étain	10
		Oxyde d'étain	8			Argile	6

Le blanc III résiste aux acides.

Emaux colorés

	Bleu	Vert	Noir	Brun	Brun	Turquoise
Borax	32	30	35	23	25	28
Sable quartzeux	17	19,5	21	7	14	7
Feldspath	31	26	16	35	30	30
Carbonate de soude anhydre	5	8,5	10	9	8	11
Fluorure de calcium	8	6,5	6	3	5	5
Azotate de potasse	3	1	5	2	1	2
Cryolithe	2	4				
Oxyde de cobalt	2	1	1			
Oxyde de chrome		3				
Oxyde de cuivre		0,5	1			5
Oxyde de manganèse			5	2		
Oxyde de fer				4	6	
Blanc (déchets d'émail)				15	11	
Oxyde d'étain						12

On mêle ensuite :

	Bleu	Vert	Noir	Brun I	Brun II	Turquoise
Fritte	97,5	97,5	97	96	90	94
Argile	2,5	2,5	3	4	3	6
Oxyde de fer					7	

	Jaune	Violet	Rose	Gris	Rouge
Borax	16	32	25	33	On chauffe jusqu'à
Sable quartzeux	28	15	8	30	développement de
Feldspath	17	30	31	23	la couleur :
Carbonate de sodium anhydre	11	3	9	9	Alun 30
Azotate de potasse	3		2	2	Sulfate de fer . 70
Cryolithe	18	7	4		et l'on introduit ce
Oxyde d'étain	4		10		colorant dans un
Jaune de Naples	3				émail blanc.
Fluorure de calcium		8	5	3	
Oxyde de zinc		2			
Oxyde de manganèse		3	6		

On mêle :

	Jaune	Violet	Rose	Gris
Fritte	95	97	97	94
Argile	5	3	3	6

Ces recettes sont des types d'émaux, bien entendu, qu'il faut approprier à chaque fabrication.

Mesure des variations de volume des liants hydrauliques (1).

La variation de volume, dans les liants hydrauliques, est redoutable pour la stabilité des travaux. Elle est attribuée aux expansifs et se révèle quelquefois longtemps après l'exécution des travaux.

Pour les essais de matériaux on la provoque par immersion dans l'eau chaude à 80°-100° qui détermine, au bout de quelques heures, l'hydratation et par suite une augmentation de volume. On a proposé différentes méthodes pour déterminer cette augmentation de volume ; nous ne rappellerons que celles qui sont d'un emploi facile : la méthode des moules fendus à aiguilles de M. Le Chatelier, la méthode des épingles de M. Klebe et la méthode des pâtes sèches comprimées de MM. Prussing et Le Chatelier.

Dans la première de ces méthodes on remplit de ciment gâché à consistance normale des cylindres creux en laiton de 30 millimètres de hauteur et de 30 millimètres de diamètre. Ces cylindres sont fendus suivant une génératrice et munis de deux aiguilles de 15 centimètres de longueur, soudées de chaque côté de la fente dans le prolongement des rayons. Une fois la prise faite, au bout de 24 heures pour les ciments et de 48 ou plus pour les chaux hydrauliques, on place le moule cylindrique et son contenu dans l'eau bouillante.

(1) Deval. — *Bull. Soc. Enc.*, 1900, 31.

Si l'essai contient des expansifs, il y a augmentation de volume et par suite écartement des aiguilles ; de l'écartement de ces aiguilles on pourra déduire la dilatation (on admet qu'un écart de 6 millimètres correspond à un allongement de 1 °/₀).

Dans le procédé de M. Klebe on plante deux épingles, distantes de 45 millimètres environ, dans une briquette de ciment un peu avant la prise et on mesure exactement l'écartement. On plonge ensuite dans l'eau chaude et s'il se produit un gonflement, la distance des épingles varie, On mesure la distance à nouveau et la différence des deux mesures permet de déduire l'importance du gonflement. Dans la pratique, la mesure de l'écartement se fait avec une règle plate en forme de coin. L'écartement des épingles peut être déterminé à 0,05 mm. près.

Le troisième procédé permet d'obtenir des résultats plus prompts. On mêle le ciment avec 12 à 15 °/₀ d'eau, on agglomère le tout par pression et on comprime la masse sous forme de disque de 50 millimètres de diamètre. On expose alors le disque à la vapeur d'eau dans une étuve à 100° ; le gonflement se produit au bout de quelques heures, on le mesure facilement en déterminant à nouveau le diamètre à l'aide d'un pied à coulisse.

Par ces trois méthodes on n'arrive pas au même résultat pour un ciment donné. Les moules à aiguilles de M. Le Chatelier amplifient le gonflement pour le rendre plus facilement mesurable ; mais, suivant l'épaisseur du métal qui constitue les moules, le gonflement n'est pas le même. Il est plus fort avec du laiton de 0,5 mm. d'épaisseur qu'avec le même métal en lames de 1 millimètre. Le rapport est de 1,74 à 1. Le gonflement par diamètre est au gonflement par écartement des pointes comme 85 est à 100, en admettant qu'un écart des pointes de 6 millimètres corresponde à une augmentation de volume de 1 °/₀. Ce chiffre admis conventionnellement dans la pratique n'est qu'approximatif ; il devrait être 6,9 qui est exactement les 2/3 du centième de la circonférence décrite par les pointes. Si, dans nos essais, l'écartement des aiguilles avait été divisé par ce chiffre, le rapport $\frac{85}{100}$ deviendrait $\frac{85}{87}$ soit 0,98, qui est très voisin de 1.

On peut donc, avec les moules cylindriques, mesurer le gonflement soit par la variation des diamètres, soit par l'écartement des aiguilles, et nous voyons qu'il y a concordance entre ces deux mesures.

Les épingles de M. Klebe ne suivent la variation de volume que dans le sens de leur direction ; elles sont inférieures aux moules qui obéissent à tous les gonflements perpendiculaires à leur axe.

En mesurant le gonflement des disques, il n'a pas été possible d'établir avec précision une relation entre leur augmentation de volume et l'écartement des aiguilles des moules cylindriques.

Tous les ciments ne paraissent pas se comporter de même dans la vapeur d'eau. Les ciments de Vassy auraient un gonflement qui serait environ dix fois celui qui résulterait des moules à aiguilles ; les ciments à prise lente quatre fois seulement, et la chaux du Teil environ deux fois. Ces différences de variation de volume pourraient avoir une relation avec la proportion d'aluminate de chaux contenu dans les ciments.

Mélanges rationnels pour les mortiers (1).

Au premier congrès de l'union des architectes et ingénieurs du Bas-Rhin et de la Westphalie, M. Unna a fait une communication sur les mélanges rationnels à adopter pour les mortiers au point de vue de la dureté, de la compacité et du prix de revient.

Il a envisagé les mortiers calcaires, les mortiers à base de ciment Portland et de ciment de trass et les mortiers de trass calcaires. Il fait remarquer que la solidité d'un mortier est liée à la qualité du corps qui servira de lien entre les molécules et que, par suite, il sera possible de déduire la valeur d'un mélange de la nature du sable que l'on y aura introduit. Du sable à grains à arêtes vives sera excellent pour les mortiers qui doivent supporter une traction, le sable rond conviendra mieux aux compositions soumises à la compression. La quantité de l'eau introduite et sa qualité exercera aussi son influence sur la solidité du mortier. On peut prendre, en général, comme règle : 22 °/₀ (en volume) du mélange de sable et de ciment, ou 10 °/₀ (en poids).

Le choix d'un mortier est déterminé par la nature des matériaux de construction. On gâche tout simplement du ciment quand on fait choix d'un mortier d'une durée supérieure à celle des matériaux. Une bonne brique ayant une résistance à la pression de 100 kilogrammes par centimètre carré, il suffit au maçon d'employer du mortier qui résiste à une pression de 100 kilogrammes et à une traction de 10 kilogrammes. Il y a aussi à prendre en considération le temps que l'on accorde pour faire prise. Suivant que la construction sera menée plus ou moins vite, des mélanges maigres donneront le même résultat que les mortiers gras.

---

(1) *Thonindustrie Zeitung*, 1900, 151.

Voici des mortiers de béton qui atteignent la même solidité :

Ciment	1	1	1	1	1	1				
Sable	3	3	4	4	4	4	1	1	1	1
Gravier	5	6,5	6	8	8	10	4	5	5	6
Trass					1	1	1	1	1,5	1,5
Chaux							1	1	1	1

(les accolades comprennent chacune un groupe de deux mortiers comparables).

Quand on désire donner de la solidité, il faut augmenter la quantité de mortier de ciment en restreignant l'addition du sable, ce dernier, en excès, faisant perdre de la résistance.

Etude de quelques mortiers. — On a trouvé comme résistance à la traction des mélanges suivants :

Composition			Temps écoulé									Imperméabilité
			jours						mois			
Ciment	Sable	Trass	1	2	3	7	14	28	3	6	12	
1	2		14 kgs	15	17	21	26	28	30	31	33	1,26
1	2,5		8	11	13	17	14	24	28	31	33	1,10
1	8		8	9	10,5	13	16	21	28	31	32	0,93
1	4		6	5,5	6,5	8	10	12	18	21	21,5	0,80
1	5		3	3	5,4	5,5	6	8	12,5	14,5	15	0,74
1	4	1	2	5	7	11	15	21	30	32,5	37,5	1,33
1	4,5	1	2,5	4	5	8,5	12	17	28	29,5	32	1,20

Composition				Temps écoulé									Imperméabilité
				jours						mois			
Ciment	Sable	Chaux	Trass	1	2	3	7	14	28	3	6	12	
	0,5	1	1,5	1	2	5	16	19	19	27	30	31	5
	1	1	1,5	1	3	6,5	15,5	17	7,5	24,5	28,5	30	10,10
	1	1	1	1	2	4	10	13,5		24	26,5	28	4,40
	2	1	1	0,5	1,5	3	7,5	11					2,30
	3	1	1	0,5	1,5	2,5	6	9					1,44
	5	2	1	0,5	1	1,5	4	7					1.69

Les mêmes mesures ont été effectuées pour des bétons.

Ciment	Sable	Gravier	Trass	Chaux	Jours			
					3	7	28	360
1	2	5			18	22	29	33
1	2,5	6			3	17	24	33
1	3	4,5			11	13	21	33
1	4	8			7	9	13	22
1	5	10			4	5	8	16
1	4	10	1		7	12	21	38
1	4,5	11	1		6	9	17	33
	1	6	1,5	1	5	16	29	32
	1	5	1	1	5	11	18	28
	2	7	1	1	3	8	16	
	1	9	1	1	3	6	13	
	5	11	1	2	2	5	10	

L'auteur, après avoir donné ces nombres, fait l'éloge des machines à préparer le mortier dont il vante les résultats. Les machines à meules verticales sont supérieures comme qualité de rendement aux mélangeurs sans aucune restriction. En Angleterre et en Belgique, où l'on a reconnu les avantages du travail mécanique, on a disposé sur des voitures une sorte d'usine roulante que l'on peut faire fonctionner au moyen d'un manège ou d'une locomobile.

Avec un matériel d'environ 4 000 francs, on peut desservir vingt ouvriers.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1).

Les *Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°* recommandent parmi les couleurs égalisant bien pour la teinture de la laine et de la soie leur marque de *jaune solide à la lumière G* que l'on fixe sur laine en bain additionné de 10 % de sel de Glauber et de 5 % d'acide sulfurique, et qui fournit avec 3 % de colorant une nuance nourrie. Comme couleur égalisante possédant aussi une bonne solidité envers les alcalis, on a introduit récemment une nouvelle marque d'*azo-fuchsine*, la marque 6*B* qui est d'une bonne nuance, plus bleue que l'ancienne marque B et qui se prête bien pour le nuançage avec les autres colorants égalisants, grâce à la vivacité des tons qu'elle fournit. Une autre couleur pour laine, lancée par la même maison, est le *vert acide brillant* 6*B* recommandé pour la pureté de la nuance qu'elle donne et sa solidité au foulon ; on teint avec ce colorant soit en bain additionné de sel de Glauber et d'acide sulfurique, soit sur laine chromée ou avec chromatage subséquent. Le vert acide égalise bien et se prête bien au nuançage des couleurs d'alizarine.

Le *vert diamant SS*, que l'on fixe sur laine en bain additionné de sel de Glauber et d'acide acétique, donne une nuance un peu terne comparativement aux autres verts, mais il résiste mieux à la lumière que les dérivés du triphénylméthane. Comme propriété caractéristique, il faut signaler que, par le chromatage, la nuance n'est pour ainsi dire pas modifiée, mais qu'elle acquiert une grande résistance au foulon.

Le *vert solide CR* s'emploie pour la teinture de la laine en bain additionné de sel de Glauber et d'acide sulfurique ; il teint également sur laine en bain neutre de sel de Glauber, ce qui permet de l'employer pour la teinture de la mi-laine en un seul bain.

Le *vert pour laine BS* fournit une nuance plus bleuâtre que les précédents ; les fabricants le recommandent comme égalisant bien et présentant une bonne solidité à la lumière ; les alcalis rendent la nuance un peu plus bleue. Si l'on emploie ce colorant pour la teinture des tissus mélangés (laine et soie), les deux fibres se teignent d'une manière égale.

Les *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°* ont complété leurs marques de bruns d'anthracène par la fabrication de deux nouvelles marques, les *bruns d'anthracène acides W et J*, la marque W, de nuance plus vive que l'ancienne marque R et le brun T, fournissant des tons plus foncés à reflet rougeâtre. Ces colorants se distinguent par leur bonne égalisation et par une pénétration facile, associées à la solidité à la lumière, aux alcalis, aux acides, au foulon et au décatissage ; on teint sur bain additionné de 10 % de sel de Glauber, 3 % d'acide acétique et 1 % d'acide sulfurique, et l'on peut ensuite passer au bichromate dans un bain renfermant 1 % de ce produit.

Les *noirs acides* 5*B et* 8*B* sont deux nouveaux colorants pour laine qui se distinguent par une grande solidité aux acides. On les emploie tous deux sur bain additionné de sel de Glauber et d'acide sulfurique ou d'acide acétique ; on peut commencer à teindre directement dans le bain additionné d'acide sulfurique et exempt d'acide acétique, sans que la nuance soit modifiée défavorablement. Ces noirs résistent très bien au décatissage ; on les recommande pour la teinture en pièces, ainsi que pour les filés, la mi-laine et aussi pour les plumes.

Le *noir acide de naphtaline S* donne, comparativement à la marque 4B, dont nous avons parlé dans notre précédente Revue, une nuance noire plus foncée.

Si nous passons maintenant aux matières colorantes pour coton, nous trouvons parmi les nouveautés introduites récemment par les *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°*, le *violet benzo solide R* recommandé pour sa solidité à la lumière et que l'on peut employer, soit seul, soit en mélange, spécialement pour les filés et pour la teinture en pièces ; on peut aussi l'utiliser pour la teinture des tissus mélangés (mi-laine, mi-soie).

Le *bleu céleste B* est une ancienne marque que les fabricants rappellent au souvenir des consommateurs, car la mode demande un bleu marine plus solide à la lumière que les mélanges de violet de méthyle et de vert brillant. Le colorant en question se fixe bien sur alumine et sur tannin.

Le *bleu solide benzo B* se fixe sur coton en bain additionné de 10 % de sel de Glauber et de 1/2 % de soude pour donner un bleu marine de nuance indigo qui dépasse, au dire des fabricants, comme solidité à la lumière, les autres bleus directs.

Le *bleu cuivre benzo B* est un nouveau colorant de benzidine qui donne sur coton un bleu

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1900, p. 135.

marine vif, nuance indigo ; cette couleur n'est pas plus solide que les autres bleus, mais on obtient cependant par son emploi des nuances très solides par un traitement subséquent avec sels métalliques. Le sulfate de cuivre donne, sans modifier la nuance, un bleu très solide à la lumière et plutôt rougeâtre, tandis que les autres bleus donnent par ce traitement une nuance verdâtre. On teint sur bain additionné de 20 % de sel de Glauber et de 1 % de soude, puis on teint ensuite une demi-heure à 60° en bain renfermant 2 % de sulfate de cuivre, ou le même temps et à la même température en bain renfermant 1 1/4 % de bichromate de potasse, 1 1/4 % de sulfate de cuivre et 1/2 % d'acide acétique.

L'*alizarine-viridine DG en pâte* donne une nuance plus foncée que les marques introduites précédemment dans le commerce et fournit un ton vert olive.

Le *brun au chrome benzo CR* est un colorant qui se fixe sur coton en bain additionné de 15 % de sel de Glauber et 1 % de soude et qui, par un traitement subséquent au bichromate de potasse et sulfate de cuivre, fournit un brun de nuance pure, d'une grande résistance au lavage et d'une très bonne solidité à la lumière. On mélange pour le chromatage 2 % de bichromate de potasse, 2 % de sulfate de cuivre et 1/2 % d'acide acétique.

Les *noirs azoïques solides 3B et G* sont destinés à la teinture directe du coton ainsi qu'à la diazotation et au développement sur la fibre ; on obtient, par exemple, avec le développateur A (β-naphtolate de soude) un bleu marine, et avec le développateur H des nuances noires bien nourries ; la marque 3B avec le développateur H fournit en particulier un noir qui est certainement, d'après les fabricants, parmi les plus beaux que l'on obtient par diazotation. Les nuances diazotées et développées sont douées d'une très bonne résistance au lavage et à la lumière ; elles deviennent encore plus solides par un traitement au sulfate de cuivre.

Les *noirs Pluton A et 3B extra* appartiennent à la série des noirs directs sur coton, ils se distinguent de la marque BS extra, dont il a été question dans notre précédente Revue, par une nuance plus violette et plus fleurie.

Sous le nom d'*acétopurpurine 8B*, l'*Actien-Gesellschaft für Anilin Fabrikation* à Berlin présente une matière colorante substantive que l'on fixe sur coton en bain additionné de 10 à 25 grammes de sulfate de soude cristallisé et de 1 à 2 grammes de soude cristallisée, ou 2 à 3 grammes de savon par litre. L'acétopurpurine est facilement soluble, elle égalise bien et fournit des nuances brillantes allant du rose au rose bleuâtre ; la solidité au lavage, à la lumière et au foulon est la même que celle des autres matières colorantes roses directes. L'acétopurpurine se distingue par une bonne solidité aux acides, les teintures sur coton sont complètement stables envers l'acide acétique et les autres acides organiques ; elles sont à peine modifiées par les acides minéraux étendus, tels que l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique.

On ne peut guère employer ce colorant pour la teinture des tissus mi-laine, car il se fixe plus fortement sur la laine et donne une nuance plus jaune que sur le coton ; il convient en revanche à la teinture des tissus mi-soie en nuance claire.

L'*Actien-Gesellschaft für Anilin Fabrikation* a réuni dans un très beau carnet d'échantillons les couleurs substantives sur satin de coton ; ce carnet renferme, à côté des nuances les plus variées présentées d'une manière très flatteuse, les renseignements nécessaires pour l'obtention des dites nuances.

Les *Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning* annoncent à leur clientèle qu'elles ont entrepris la fabrication du *bleu Victoria B*, dont les avantages principaux consistent en son grand pouvoir colorant, la propriété de fournir une nuance bleu pur vif, et sa solidité relativement fort bonne au lavage et aux alcalis. L'infériorité de la solidité à la lumière du colorant réduit son application aux articles pour lesquels les dites bonnes propriétés ont plus d'importance que l'instabilité à la lumière.

Les *Farbwerke Hœchst* ont aussi introduit récemment dans le commerce la *céruléine BR en pâte*, qui présente l'avantage de teindre avec son plein pouvoir, même dans de l'eau très calcaire, ce qui n'était pas toujours le cas avec la marque en poudre.

Le *bleu indophène B breveté* constitue un nouveau colorant basique bleu qui, par sa nuance genre indigo et ses propriétés de teinture et de solidité, est recommandé comme substitut d'indigo dans la teinture du coton et du lin, notamment dans la teinture des filés pour tissus de fantaisie.

Le bleu indophène B se fixe également fort bien sur la marchandise teinte préalablement avec des couleurs dianile ou avec de l'indigo, de sorte qu'il peut aussi trouver un emploi fréquent comme remontage bleu.

On fixe le bleu indophène de la manière usuelle pour les couleurs basiques, avec mordant de tannin et antimoine. Il n'exige pour sa fixation qu'un mordançage faible :

Soit pour

1 % de colorant, en moyenne	5 %	extrait de sumac	0,7 %	de sel d'antimoine à 62-63 %
1,5 % »	»	7,5 %	»	»	1 %	»	»	»
2 % »	»	10 %	»	»	1 1/4 %	»	»	»

A la place d'extrait de sumac on peut employer pour le mordançage une quantité correspondante de sumac en feuilles ; pour obtenir des bleus foncés, on emploiera du pyrolignite de fer.

Pour la teinture, on garnit le bain avec 2 à 3 % d'alun ou de sulfate d'alumine ; on manœuvre le filé mordancé au préalable 4 à 6 fois, puis on abat. On ajoute la moitié de la solution du colorant et l'on opère de même ; on chauffe ensuite à 50°, puis à 75° et finalement au bouillon. On laisse le fil épendant un quart à une demi-heure dans le bain bouillant. Si l'on garnit le bain d'acide acétique au lieu de sulfate d'alumine, on obtiendra des bleus du genre indigo avec reflet métallique.

Pour les articles qui exigent une solidité supérieure au lavage et au foulon, on peut repasser les teintures en bain de sumac et d'antimoine,

La solidité des teintures au bleu d'indophène est très bonne à la lumière et aux acides ; elles résistent bien au lavage et à l'épreuve du bouillon.

Comme nouveau colorant substantif convenant pour la teinture directe et pour le développement au rouge azophore, nous signalerons le *bleu dianile foncé 3R* qui fournit en teinture directe une nuance nourrie bleu foncé rougeâtre d'une solidité moyenne. Le développement au rouge azophore produit un ton sensiblement plus corsé ainsi qu'un reflet métallique et une solidité supérieure.

Voici quels sont les procédés de teinture recommandés pour l'emploi de ce produit.

Coton. — On teint une heure au bouillon dans une quantité d'eau égale à 15 fois le poids de la marchandise avec addition de 20 kilogrammes de sel marin et de sulfate de soude calciné pour 3 à 4 kilogrammes de colorant. On rince légèrement et on essore.

On peut aussi teindre simultanément le bleu dianile foncé 3R avec les colorants qui exigent pour la teinture une addition d'alcali.

Développement au rouge azophore. — On manœuvre le coton teint et rincé pendant une demi-heure dans un nouveau bain froid renfermant 2 kilogrammes de rouge azophore PN et 1 kilogramme d'acétate de soude, on rince et on sèche. On prépare le bain de développement en empâtant la quantité nécessaire de rouge azophore d'abord avec un peu d'eau froide, puis avec une quantité d'eau 12 fois supérieure.

On remue souvent, on introduit la solution après une demi-heure dans le bain en la passant à travers un morceau de tissu, on lave le peu de résidu qui reste avec de l'eau, après quoi on y ajoute la solution d'acétate de soude.

Pour les tons clairs on peut réduire les quantités indiquées d'acétate et de rouge azophore.

Mi-laine. — On garnit le bain avec environ 50 % de sulfate de soude et le colorant nécessaire, on entre la marchandise à une température voisine de l'ébullition, on fait bouillir une demi-heure et on laisse tirer encore 1 heure. Le coton est ainsi fortement teint en nuance violet bleu, tandis que la laine devient plus claire et plus rougeâtre. A l'aide de couleurs appropriées pour le nuançage, telles que le bleu carmin breveté A ou le vert de naphtaline V en combinaison avec du violet à l'acide 5BF ou du bleu pour mi-laine B qui ne teignent que la mi-laine, on obtient des bleus marine parfaitement égaux.

Mi-soie. — On teint à une température voisine de l'ébullition sur bain additionné de 10 à 15 % de sel marin ou de sulfate de soude calciné, 2 % de soude, 5 % de savon et la quantité nécessaire de colorant. Le coton est bien plus fortement teint en bleu violet que la soie que l'on amène à la nuance voulue avec d'autres matières colorantes appropriées.

Une carte d'échantillons des Farbwerke Höchst nous montre les nuances noires que l'on peut obtenir sur cachemire à l'aide des deux marques *noir azoïque à l'acide 3BL extra* et *TL extra*. Les fabricants estiment que ces deux marques permettent de remplacer complètement le noir au campêche dans la teinture sur pièces d'étoffes pour dames.

Pour teindre avec ces produits, on garnit un bain frais avec 50 kilogrammes de sulfate de soude et 5 kilogrammes d'acide sulfurique, ou un bain ancien avec 10 kilogrammes de sulfate de soude et 4 kilogrammes d'acide sulfurique, puis on teint 1 à 1 h. 1/2 au bouillon. On doit entrer la marchandise dans le bain chauffé à une température qui ne soit pas inférieure à 60°.

On peut employer comme nuanceurs tous les colorants acides égalisant bien ; pour des nuances particulièrement rougeâtres, les fabricants recommandent le violet à l'acide 3RA. A l'échantillonnage il faut tenir compte que l'apprêt consécutif fait un peu virer les nuances au vert, de sorte que l'on est obligé de les produire d'abord plus rougeâtres en proportion.

Le chrome ainsi que les sels de cuivre font virer le noir au vert, on doit donc veiller lors de la teinture à ce que le chrome et le cuivre ne réagissent pas. L'influence de quantités minimes

de chrome peut être détruite par addition de 1 à 2 % d'acide oxalique au bain de teinture, tandis que pour annihiler l'influence du cuivre on emploie environ 50 grammes de sulfocyanure d'ammonium par 1000 litres du bain.

La *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* a introduit dans le commerce, comme nouvelle couleur diamine, le *Brun Diamine S*, produit facilement soluble, de nuance bleuâtre, qui est, au dire des fabricants, appelé à rendre d'excellents services, non seulement en nuances directes, mais encore et même tout spécialement en nuances composées. Diazoté et copulé avec le nitrazol C, le brun diamine S donne un beau brun foncé d'une solidité au foulon extraordinaire. On teint les nuances claires en bain additionné de 1 % de carbonate de soude et 5 à 10 % de sulfate de soude calciné, et les nuances foncées avec le double de ces quantités. Ce colorant convient très bien pour la teinture des articles mi-laine, car il teint le coton en nuances plus intenses et un peu plus bleuâtres que la laine ; il rendra surtout des services pour la teinture en nuances brun foncé et prune de même que dans la teinture de la mi-soie en ces nuances ; il donne sur le coton des teintes sensiblement plus intenses et un peu plus bleuâtres que sur la soie.

La *Phosphine acide IO* est un nouveau colorant pour cuir qui se distingue par l'éclat et la pureté de sa nuance et donne d'excellents résultats pour la teinture de toutes les nuances mode jaunes et brunes. En combinant la phosphine IO avec le brun acide, brun acide D, roux nouveau B pour cuir, bleu solide R, bleu lanacyl BB, on obtient une grande variété de nuances qui ne laissent rien à désirer comme beauté et unisson.

Le cuir étant préparé de la façon habituelle, lavé et étiré, on teint dans un bain chauffé à 45° et additionné de 12 à 15 % (de la quantité de colorant employée) d'acide sulfurique à 66° Bé et de 40 à 50 % de bisulfate de soude. En teignant au baquet on compte suivant l'intensité de la nuance à obtenir jusqu'à 30 grammes de colorant et 6 à 8 litres d'eau pour 2 peaux. Durée de l'immersion : 7 à 10 minutes.

En teignant au foulon, il faut augmenter légèrement les proportions de colorant et réduire la quantité d'eau au strict nécessaire. Il est utile dans ce cas de ne commencer à teindre qu'avec une partie (1/3 environ) du colorant nécessaire et de n'ajouter le reste qu'au bout de 10 à 15 minutes. Durée de la teinture 30 à 45 minutes.

L'acide sulfurique peut être remplacé dans tous les cas et avec avantage par une quantité triple de bisulfate de soude.

La *Manufacture Lyonnaise* attire l'attention de sa clientèle sur l'emploi des *Noirs Immédiats V extra* et *G extra* sur tissus en remplacement du noir d'aniline. Les petites difficultés qui avaient entravé, au début et dans certains cas, l'application de ces produits à la teinture en pièces sont maintenant entièrement surmontées ; aussi la Manufacture Lyonnaise a-t-elle réuni dans une petite brochure que nous signalons aux teinturiers toutes les indications voulues pour arriver à un bon résultat. Il ne s'agit plus, dit le prospectus, pour chaque usine, que de déterminer par quelques essais quelle est la façon d'opérer qui convient le mieux, et, une fois la marche établie, on aura l'avantage énorme d'éviter les irrégularités et les ennuis éprouvés avec le noir d'aniline et d'obtenir, par un procédé excessivement simple, des résultats d'une régularité irréprochable, tant au point de vue de la nuance qu'à celui de la résistance de la fibre. D'une façon générale, c'est l'appareil continu (cuve à roulettes ou course) qui donne les meilleurs résultats ; les échantillons annexés à la brochure ont été teints sur un appareil de ce genre. Le jigger et le foulard serviront plutôt pour des articles spéciaux (le jigger, par exemple, pour des tissus très lourds ; le foulard, par contre, pour des tissus très légers) ou pour teindre de petites parties seulement.

On trouvera aussi, dans une autre brochure intitulée : *La teinture du Noir Immédiat et du Bleu Immédiat au Jigger*, des renseignements complémentaires.

Enfin, sans quitter les *Couleurs immédiates* qui paraissent appelées à un grand avenir, nous signalerons encore la brochure de la même maison ayant trait au *Développement du Bleu immédiat C* par vaporisage. On dispose jusqu'à présent de trois méthodes pour le développement du bleu immédiat :

1° le traitement au peroxyde de sodium ou à l'eau oxygénée ;

2° le traitement avec des agents réducteurs sur la cuve d'indigo ;

3° le vaporisage avec adduction d'air.

Le traitement au peroxyde de sodium et à l'eau oxygénée s'est introduit surtout dans la teinture en flottes, tandis que, pour la pièce, on donne généralement la préférence au vaporisage ; quant à la méthode n° 2, elle est analogue au piétage des bleus de cuve. Le but de la brochure dont nous venons de donner le titre est d'appeler l'attention des teinturiers sur le fait que le développement par vaporisage peut également s'appliquer d'une façon excessivement simple au coton teint en flottes et en bourre. D'après les fabricants, il n'est nullement nécessaire de disposer d'une installation spéciale pour le vaporisage et n'importe quelle caisse en bois bien fer-

mée, et dans laquelle on peut introduire de l'air et de la vapeur, est suffisante pour cette application.

Les bleus obtenus par vaporisage ne sont pas tout à fait aussi vifs que ceux obtenus par le traitement au peroxyde, mais leur vivacité est suffisante, surtout pour les bleus destinés à être remontés en couleurs basiques ; en revanche, le développement par vaporisage offre l'avantage d'une exécution excessivement simple.

Parmi les nombreux carnets d'échantillons que la Manufacture Lyonnaise présente à sa clientèle et qui sont d'un ton parfait et d'une exécution irréprochable, nous signalerons spécialement les suivants : *Nuances de saison obtenues avec des colorants unissant facilement, couleurs diamine sur bas et tricots de coton, nuances sur laine peignée, solides au foulon et à la lumière, obtenues par teinture en un seul bain,* carnet dans lequel est présentée l'application des couleurs anthracène acides pour cette industrie, les *Teintures sur tissus mi-laine mercerisés* qui imitent les tissus crépons tout laine, enfin la *Teinture des chapeaux de feutres laine et poils* qui constitue un véritable traité de teinture pour cette spécialité et qui est illustré d'un grand nombre d'échantillons de toute nuance.

Nom commercial	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	Solution dans l'acide sulfurique concentré
Violet Benzo solide R	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et Cᵒ	Poudre noire	Rouge jaune	Précipite en flocons rouges	Précipite en flocons rouges	Rougit légèrement	Bleu
Bleu Benzo solide B	»	»	Violet rouge	Bleuit, puis précipite	Se décolore, puis précipite	Se décolore, puis précipite	Bleu vert-gris
Vert solide CR	»	»	Vert	Jaunit, et se décolore	Se décolore	Pas de changement	Jaune
Noir diazoïque solide 3 B	»	»	Bleu	Pas de changement	Vire au violet	Vire légèrement au violet	Bleu vert
Brun Diamine S	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	»	Rouge brun	Précipite et vire au violet	Rougit légèrement	Pas de changement	Bleu
Phosphine JO	»	Poudre rouge-jaune	Jaune	Rougit légèrement	Brunit, puis précipite	Pas de changement	Rouge fuschine
Acétopurpurine 8 B	Actien. Gesellschaft für Anilin Fabrikation	Poudre rouge-brun	Rouge	Fonce et vire légèrement au violet	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement	Bleu

ALCALOIDES. — PRODUITS PHARMACEUTIQUES

L'oliban, ou encens.

Par **M. Halbey**.

(*Archiv der Pharmazie*, t. CCXXXVI, p. 487 et suiv.).

Malgré son influence évidente sur l'évolution de la civilisation des peuples de son pays d'origine, et malgré son rôle précoce, comme encens et agent thérapeutique, l'oliban n'a été jusqu'à présent que rarement le sujet de recherches chimiques.

Le premier essai de ce genre n'a paru qu'en 1788, dans une dissertation de Jean-Ernest Baer, d'Erlangue, qui traite aussi de l'opoponax et du galbanum. L'auteur ne décrit qu'une scission de la partie soluble dans l'alcool de la partie insoluble, une détermination du calcium dans la drogue incinérée, des réactions infructueuses sur « l'acidum sacchari », après avoir traité préalablement par du « spiritus nitri » et des expériences... « oleum tam ætherum quam empyreumaticum et phlegma acidulum ex hac quoque gummi-resina eliciendi atque alcali dein terramque indagandi ».

Ce n'est qu'en 1839 que Johnston (1) nous fournit les premières analyses élémentaires de l'oliban. Se basant sur des signes absolument extérieurs, tels que la transparence et la consistance, il distingue deux résines α et β, qu'il formula $C^{40}H^{32}O^{6}$ et $C^{40}H^{32}O^{4}$.

Stenhouse (2) analysa le premier l'huile éthérée et trouva son point d'ébullition à 162° et sa formule $C^{35}H^{56}O$; tandis que Löwig (3) fait observer qu'elle se compose d'une partie oxygénée et d'une autre non oxygénée.

Schwanert (4) mentionne l'oliban parmi les gommes-résines qui, bouillies avec de l'acide nitrique, fournissent de l'acide camphrésinique, mais il ne put tirer de l'oliban un produit pur.

Hlasiwetz (5) cite l'oliban avec le laudanum, l'euphorbe, les cristaux de baume de copahu, et leur donne la formule générale $C^{20}H^{30}O^{3}$. Pour le préparer artificiellement, il recommande de faire bouillir pendant quelque temps des terpènes dans une solution alcoolique de potasse ou dans des tubes scellés.

En 1871, Kurbatow (6) décrit l'olibène, un hydrocarbure, et en obtient un hydrate monochloré du genre camphre.

Selon Braconnot (7), l'encens se compose de 5 % ou plus d'essence éthérée, à odeur de citron, 56 % de résine, 30 % de gomme et 6 % de bassovine.

En 1877, Hirschsohn (8) publie des rapports sur les réactions de l'oliban, ainsi que celles de bien d'autres résines et gommes-résines.

Depuis ce moment, les études et les recherches approfondies des Wallach, Rheindorff, Walker et Schimmel et Cie ne s'étendirent plus que sur l'huile éthérée.

D'après ceux-ci, l'olibène serait identique au pinène (9), et le dipentène (10) serait dérivé du pinène. Les parties bouillant à environ 170° consistent spécialement en phellandrène (11) et celles entre 250° et 280° en cadinène (12).

Les recherches chimiques sur l'oliban n'étant qu'ébauchées jusqu'aujourd'hui, j'ai entrepris de traiter cette matière, me basant sur les méthodes de Tschirch et ses élèves. A cet effet, je traiterai particulièrement de la résine, et en partie aussi de la gomme d'oliban.

Comme matière de recherche, je me suis servi d'un « olibanum electum », fourni par M. C. Haaf de Berne.

La drogue pulvérisée fut extraite au bain-marie et dans le Soxhlet par de l'alcool à 90 %. La solution rouge jaune fut concentrée à un tiers, en distillant l'alcool, et versée dans de l'eau faiblement acidulée par de l'acide chlorhydrique, en remuant continuellement. La résine se décomposa en une masse molle, jaune clair, qui, au bout de plusieurs heures, prit une consistance permettant de la pétrir. En même temps, l'eau se colora en jaune et devint fortement amère. La précipitation et le malaxage de la résine furent encore réitérés plusieurs fois jusqu'à ce que le principe amer eût disparu. La solution de ce dernier fut ensuite concentrée avec précaution et agitée avec de l'éther.

La résine pure, ainsi obtenue, forme une masse jaune clair qui, une fois pétrie à chaud, se laisse tirer en longs rubans soyeux, mais qui, à température moyenne, durcit de nouveau bien vite. En la chauffant sur une lame de platine, elle brûle avec une flamme fuligineuse et ne laisse aucun résidu. Elle se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique glacial, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'alcool méthylique, l'éther acétique, l'acétone, le tétrachlorure de carbone, l'essence de térébenthine, l'alcool amylique, ainsi que dans la benzine, le toluol, l'aniline, la pyridine, la quinoléine et le phénol, par contre, très difficilement et imparfaitement dans l'éther de pétrole.

Quant aux autres réactions, je les trouvai analogues à celles indiquées par Hirschsohn (13), excepté vis-à-vis des alcalis, avec lesquels j'obtins des résultats différents ; c'est-à-dire que les solutions tenant moins de 4 % d'hydroxyde de sodium et spécialement celles au titre de 0,1 à 0,2 % provoquèrent,

(1) *Philosophical Transactions*, 1839, 301. — (2) *Annalen der Pharmacie*, 1840, 35, p. 306.
(3) Löwig. — *Chem. d. organ. Verbind.*, 2, 1027. — (4) *Annalen*, 128, 1863, p. 123. — (5) *Annalen der Pharm.*, 1867, 143, p. 312.— (6) *Annalen*, 173, p. 3 et *Zeitschrift für Chemie*, 1871, 201.—(7) *Ann. Chim.*, 68, 60.
(8) Kopp u. Will. — *Jahresber.*, 1877, p. 961. — (9) Wallach u. Rheindorff. — *Annalen d. Chem.*, 271, p. 308.
(10) Wallach. — *Ann. d. Chem.*, 235, p. 100 et suiv., 227, p. 289. — (11) Heusler. — *Die Terpene* Braunschweig, 1896, p. 36. — (12) Wallach u. Walker. — *Ann. d. Chem.*, 271, p. 297.
(13) Kopp u. Will. — *Jahresber. d. Chem.*, 1877, p. 961; *Jahresber. der Pharm.*, 1877, p. 177.

par l'addition d'acide chlorhydrique, un précipité, équivalant environ à leur contenance en cette matière. La solution de soude me fit constater des rapports encore plus favorables, le précipité y étant directement proportionné au titre de soude, jusqu'à une contenance de 8 % de la solution. Je ne pus, cependant, en faire qu'une application bien limitée avant d'avoir réussi à isoler l'éther.

Mon mode d'opérer consistait à dissoudre la résine pure dans l'éther et à constater ensuite la présence d'aldéhydes, en agitant 250 centimètres cubes de la solution avec une solution concentrée de bisulfite de soude, puis en ajoutant de l'acide sulfurique dilué à la solution de sulfite (dans laquelle on fit passer un courant d'acide carbonique) et en agitant avec de l'éther qu'on évapora ensuite. L'huile éthérée fut séparée par la distillation avec la vapeur d'eau.

La distillation sèche d'un échantillon de résine pure et privée d'éther a fourni, à une température de 55 à 70° — en réduisant la pression à 35 millimètres — un produit de distillation jaunâtre et huileux, qui fut suivi d'une masse jaune épaisse. Au-delà de 85°, il s'est dégagé des nuages blancs et le produit de distillation devint jaune, sec et dur. La distillation finit par donner un produit également amorphe d'un brun vert.

Acide boswellinique. — D'après la réaction acide de la solution alcoolique de la résine, l'on est tenté de croire à la présence d'un acide résinique.

Comme Tschirch a très souvent obtenu une séparation des composants des résines, en se servant d'agents précisément aussi indifférents que possible et fortement dilués, et comme il l'a utilisée à la recherche des différentes liaisons d'un même corps, je me suis empressé, afin de séparer l'acide, de traiter la résine d'après la même méthode.

250 centimètres cubes de la solution éthérée furent donc agités dans plusieurs entonnoirs à robinet avec une solution de soude à 1 % et placés dans un endroit frais, pour favoriser la séparation des deux liquides. En été, la séparation ne s'est généralement acccomplie que très lentement. Pour empêcher la formation d'une émulsion persistante, je saturai avantageusement la solution de soude avec de l'éther. L'extrait de soude relativement clair fut agité avec de l'éther afin d'obtenir une clarification complète, mais sans toutefois que les résultats obtenus fussent toujours favorables. Ce n'est que pendant le cours de l'hiver que je fus renseigné sur ce fait, en exposant au froid une solution de sel de soude assez fortement concentrée, dans l'intention d'obtenir une plus prompte séparation de l'éther. Une nuit suffit à clarifier complètement la solution qui, séparée de l'éther et après un court séjour dans la chambre chaude, finit par reprendre de nouveau la même coloration intense qu'elle avait avant l'essai de clarification. Sous l'influence du froid, la coloration s'effaça de nouveau.

Les températures de clarification et de trouble étaient 3° et 8° centigrades. Comme ces solutions produisent un acide qui se dissout facilement dans les alcalis, il est aisé de juger que le sel de soude se dissout plus facilement à froid.

Après avoir distillé l'éther des solutions de soude clarifiées, j'obtins dans le produit de filtration, par l'addition d'acide chlorhydrique, un précipité volumineux de flocons blancs qui, peu après, submergea en partie ou se sépara sous forme de peaux blanches, poreuses, nageant sur le liquide. L'addition d'acide carbonique conduisit aux mêmes résultats. Mais cette méthode exige trop de temps pour pouvoir être employée en pratique.

Je me suis mis aussi à la recherche d'autres moyens pour extraire l'acide sans avoir recours à la solution de soude. C'est ainsi que j'ai trouvé qu'une coction prolongée de la résine pure, privée d'huile, avec une solution de potasse caustique à 10 % (au réfrigérant à reflux) fournit un dépôt se dissolvant partiellement dans une quantité considérable d'eau, tandis que l'autre partie reste en suspension dans le liquide et n'a pu en être séparée que par la filtration à travers des cylindres en terre réfractaire sous pression réduite. La solution claire provoqua, par l'addition d'acide, un précipité de flocons blancs, analogue à celui de la solution de soude.

De nouvelles quantités de sel de soude ont pu encore être obtenues en agitant, dans un entonnoir à robinet, de la soude caustique fortement concentrée avec une solution éthérée de résine pure. Il se forma bientôt, à la limite des deux couches, une séparation floconneuse et jaunâtre qui, peu à peu, finit par convertir toute la solution éthérée en une masse cristalline. Après avoir séparé les résidus de la résine, en lavant avec de l'éther, la masse pulvérisée fut autant que possible desséchée dans un exsiccateur et extraite dans un appareil Soxhlet, d'abord par de l'éther anhydre, ensuite par de l'alcool absolu. Il ne resta plus que de la soude dans les cartouches de papier. L'extrait alcoolique forma, après quelque temps, un dépôt qui se transforma graduellement en des corps sphéroïdes. Ces cristaux sphéroïdes sont facilement solubles dans l'alcool et l'eau. Leur solution aqueuse fournit de nouveau, par l'addition d'acide, le précipité cité auparavant.

Ces résultats m'engagèrent à établir l'identité des deux produits en question, ainsi qu'à examiner si l'acide obtenu pouvait être scindé en deux composants. A cet effet, je profitai d'une expérience de Tschirch et Balzer. Ces derniers sont parvenus à amener une scission de la sandaraque, au moyen de ses différents degrés de solubilité dans une solution de potasse caustique diluée et concentrée. Mais ni la précipitation de la solution de soude, ni le produit obtenu par la potasse caustique au réfrigérant à reflux n'ont fourni un résultat positif. Un essai de séparation par du sous-acétate de plomb fut également négatif. La purification de la substance fut effectuée, tant par la formation réitérée du sel alcalin et précipitation du produit de filtration, que par la séparation de la solution ammoniacale. Après de fréquentes décantations et des lavages sur le filtre, j'éliminai les derniers restes des ingrédients inorganiques en dissolvant à plusieurs reprises l'acide sec dans de l'alcool absolu et en versant la solution dans de l'eau faiblement acidulée par de l'acide chlorhydrique.

Je m'étais ainsi procuré des produits par trois méthodes différentes. Ces produits provenaient : 1° du traitement par la soude ; 2° de la séparation de l'alcali et 3° du traitement au réfrigérant à reflux de la résine pure, privée d'huile, par la potasse caustique (à 10 %). Selon le degré de finesse de trituration, tous les trois formèrent une poudre blanche ou jaunâtre, peu volumineuse, qui, par friction,

montra des propriétés électriques. En la chauffant avec précaution sur la lame de platine, elle fondit et se volatilisa ensuite entièrement en développant des vapeurs inflammables, d'une singulière odeur aromatique-empyreumatique.

En déterminant le point de fusion de chacun de ces trois produits, on obtint à 142° C. une lente liquéfaction, qui ne fut complète qu'à 150° C. La solubilité de la poudre sèche est la même que celle de la résine pure. Toutefois, l'acide est, bien entendu, facilement dissous par les carbonates alcalins et les alcalis caustiques ainsi que par l'acide sulfurique concentré, qui se colore en jaune et passe, petit à petit, au rouge sang. Les essais de cristallisation n'eurent que peu de succès, sauf un seul cas où j'obtins des sphéroïdes ; la seconde fois, les cristaux ne purent être reproduits qu'avec beaucoup de peine et en minime quantité. Cependant, leur nature cristalline est bien évidente, car ils se forment comme de vrais cristaux.

Ainsi que le point de fusion, les chiffres obtenus par combustion prouvent aussi l'identité des trois produits isolés par les diverses méthodes.

Les résultats obtenus par l'analyse élémentaire de la substance séchée sur de l'acide sulfurique sont les suivants :

0,1618	gr. de matière	a fourni	0,4566	gr.	de CO^2	et	0,1476	gr.	de H^2O
0,2210	»	»	0,6916	»	»	»	0,1963	»	»
0,2200	»	»	0,6155	»	»	»	0,1950	»	»
0,2243	»	»	0,6331	»	»	»	0,2000	»	»
0,2594	»	»	0,7272	»	»	»	0,2332	»	»
0,2200	»	»	0,6156	»	»	»	0,1950	»	»
0,2038	»	»	0,5738	»	»	»	0,1845	»	»
0,2253	»	»	0,6376	»	»	»	0,2050	»	»

Des combustions il résulte donc :

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C. . . .	76,96	76,96	76,306	76,97	76,45	76,31	76,78	77,18
H. . . .	9,65	9,86	9,84	9,97	9,98	9,84	10,05	10,10
	de la solution de soude			de la soude caustique (au réfrigérant à reflux).		du sel de potasse	du sel de soude cristallisé	

Calculé pour la formule $C^{32}H^{52}O^4$:

$$C = 76{,}8 \qquad H = 10{,}04$$

La recherche du poids moléculaire, selon la méthode de Raoult, m'a procuré des chiffres si bas et si contradictoires, qu'il faut conclure à une décomposition de l'acide par le phénol ou à une combinaison avec ce dernier, ce qui est, du reste, déjà arrivé à Tschirch et Aweng (1) (avec le succinate) ainsi qu'à Tschirch et Stephan (2) (avec l'acide trachylolique). La recherche du poids moléculaire par élévation du point d'ébullition, d'après la méthode de Beckmann, donna, par contre, des résultats tellement concordants, que je pus fixer le poids moléculaire de l'acide résinique à 500. Les résultats exacts de mes recherches furent 523 et 517, ce qui répond au quintuple de la formule la plus simple obtenue par les résultats de la combustion.

Afin de caractériser plus nettement « l'acide boswellinique », — ainsi dénommé d'après la plante « Boswellia Carteri » fournissant la drogue — je cherchai à établir, par des essais d'acétylation et de benzoylation, la présence et le nombre des groupes oxhydryles. Mais, en dépit des essais les plus variés dans le tube à réactif, au réfrigérant à reflux et dans le tube scellé, en employant des températures basses ou élevées, il ne me fut pas possible de fixer l'acétyle ou le benzoyle. L'acide boswellinique ne renferme donc probablement point de groupe oxhydryle.

Pour démontrer les carboxyles, et par là aussi la basicité de l'acide en question, je me servis de plusieurs sels de l'acide, ainsi que du titrage, qui me démontra que 1,0 gr. d'acide boswellinique équivaut à 0,1064 de KOH ou 1,074 de K. Les chiffres obtenus font présumer un atome de potassium dans la molécule du sel, car le sel de potassium de la formule $C^{31}H^{51}O^2COOK$ correspond à 7,304 %.

Un résultat analogue fut fourni par le sel de sodium, pour lequel la détermination du sodium — comme sulfate — renouvelée plusieurs fois, fournit les chiffres 4,26 et 4,35 %. Le calcul exige 4,3 % pour la formule $C^{32}H^{52}O^4$.

Le titrage et la détermination du sodium ont donc permis de constater la présence d'un seul groupe carboxyle dans la molécule de l'acide boswellinique $C^{32}H^{52}O^4$.

Boswellinate de baryum. — La combinaison avec le baryum fut obtenue en mélangeant à la solution gélatineuse du résinate d'alcali une solution aqueuse d'hydrate de baryum, en remuant, lavant avec de l'eau froide, puis en séchant dans l'exsiccateur et enfin en recristallisant dans l'alcool presque bouillant. Le sel se sépara de l'alcool en aiguilles fortement feutrées.

Le dosage du sel de baryum donna, dans deux déterminations, le chiffre 6,7 pour le baryum, valeur qui, d'après le calcul — ainsi qu'il sera démontré plus bas par le sel de cuivre — prouve plutôt l'existence d'un sel acide de la formule :

$$\left.\begin{matrix} C^{32}H^{51}O^4 \\ C^{32}H^{51}O^4 \end{matrix}\right\rangle Ba + 2(C^{32}H^{52}O^4)$$

qui exigerait 5,9 %.

(1) *Archiv der Pharm.*, 1894. — (2) *Archiv der Pharm.*, 1896.

Boswellinate de cuivre. — Le sel de cuivre fut préparé en traitant une solution aqueuse de boswellinate de potasse par un excès de solution aqueuse de chlorure de cuivre, en séparant ensuite le précipité bleu clair, volumineux, du liquide (qui ne fournissait plus d'acide résinique par l'addition d'acide) et en le lavant avec de l'eau jusqu'à ce qu'il ne fut plus possible d'y trouver du chlore et du cuivre. Dans le but d'éliminer l'acide libre qui aurait encore pu s'y trouver éventuellement, je repris deux fois avec de l'alcool. Les essais effectués pour dissoudre le précipité humide ou sec dans un dissolvant quelconque restèrent infructueux, sauf avec la pyridine, qui se colora faiblement en bleu par suite du contact avec le sel, sans pourtant absorber remarquablement de la substance. Dans les acides minéraux, la combinaison se décomposa en mettant de l'acide boswellinique en liberté.

Les déterminations du cuivre fournirent 3,24 et 3,19 % de Cu. Comme ces chiffres ne peuvent nullement entrer en ligne de compte pour un sel neutre de la formule :

$$\begin{matrix} C^{32}H^{51}O^4 \\ C^{32}H^{51}O^4 \end{matrix} > Cu$$

et que, pour la formule :

$$\begin{matrix} C^{32}H^{51}O^4 \\ C^{32}H^{51}O^4 \end{matrix} > Cu + C^{32}H^{52}O^4$$

ils sont nettement trop bas, mais que, par contre, ils sont à peu près concordants pour la formule :

$$\begin{matrix} C^{32}H^{51}O^4 \\ C^{32}H^{51}O^4 \end{matrix} > Cu + 2(C^{32}H^{52}O^4)$$

quoique un peu trop élevés (car ce sel ne contient que 3,05 % de cuivre), j'attribue la coloration bleue de la pyridine à de l'hydroxyde de cuivre ayant pu se former facilement dans la solution du sel de potasse, par suite d'un excès d'alcali.

Je remédiai à cet inconvénient en mêlant, avant d'effectuer la précipitation par le chlorure de cuivre, une quantité suffisante de sucre de canne à la solution clarifiée du sel potassique. J'obtins ainsi dans le produit de filtration la solution bleue de l'hydroxyde, tandis que le sel de cuivre resta sur le filtre comme précipité bleu.

Après avoir établi le poids constant dans l'exsiccateur, les résultats d'une nouvelle détermination de cuivre confirmèrent l'existence d'un sel acide, et fixèrent la teneur en hydroxyde de cuivre du sel antérieurement analysé ; 0,6216 gr. de sel fournirent 2,97 % de cuivre.

Or, la teneur théorique est 3,05 % pour la formule :

$$\begin{matrix} C^{32}H^{51}O^4 \\ C^{32}H^{61}O^4 \end{matrix} > Cu + 2(C^{32}H^{52}O^4).$$

Après avoir encore essayé sans succès, à plusieurs reprises, la formation d'oxime (pour déceler des groupes d'aldéhyde ou de cétone), je terminai mes recherches sur l'acide boswellinique par la fusion avec de la potasse.

Vu son insolubilité dans l'alcali concentré, ce n'est qu'avec peine et en chauffant à haute température que cet acide fut attaqué par la potasse. En outre de quelques traces d'acides gras, contenant principalement de l'acide butyrique, je pus encore retrouver une minime quantité d'acide succinique. Aucune trace de matière aromatique ne put être découverte dans le produit de la fusion.

En extrayant la solution éthérée de résine pure par une solution sodique à 1 % — 10 grammes de résine pure (privée d'huile) demandèrent pour l'épuisement 14 litres de solution — je réussis enfin à ne plus obtenir de précipitation de l'extrait par l'acide chlorhydrique après avoir éliminé l'éther. Le rapport de la partie soluble de la résine pure dans la soude à la partie insoluble était 1 : 1 (en poids). A juger de la quantité du résidu, il faut conclure qu'il n'y a probablement qu'une partie de l'acide résinique libre dans l'oliban, tandis qu'une autre partie peut y exister liée sous forme d'éther. Des essais de titrage de la résine pure ainsi que du résidu m'engagèrent à de plus longs essais de saponification. La méthode qui produisit les meilleurs résultats consistait à chauffer le résidu avec une solution alcoolique de potasse caustique à 5 % pendant deux à trois jours au réfrigérant à reflux, puis à verser la solution filtrée dans de l'eau accidulée par de l'acide chlorhydrique et à extraire ensuite l'acide mis en liberté par de la solution de soude. La minime quantité du produit de scission ainsi obtenu se sépara par l'addition d'acide chlorhydrique de la même manière que l'acide résinique, mais en formant des flocons d'un jaune plus prononcé. Après avoir encore mieux purifié la substance, elle accusa absolument les mêmes propriétés que l'acide boswellinique, toutefois ; le point de fusion était un peu moins élevé : 142° C.

L'analyse élémentaire de 0,063 gr. de substance donna 0,1774 de CO^2 et 0,1572 de H^2O.

Appliqué à $C^{32}H^{52}O^4$:		Trouvé :	
C = 76,8	H = 10,04.	C = 76,79	H = 10,09

ce qui correspond donc exactement à l'acide boswellinique.

Quant aux autres composants de cette petite quantité d'éthers, je ne réussis pas à les identifier. Le produit de filtration traité tantôt à chaud, tantôt à froid, ne fournit, après avoir été agité avec de l'éther et ensuite évaporé, que de petites quantités d'acides gras.

Olibanorésène. — Des faits cités antérieurement il résulte que le traitement de la résine pure de l'oliban par des alcalis, à froid et au réfrigérant à reflux, donne un résidu insoluble dans les alcalis. Après l'avoir agité avec de l'eau, ce résidu en solution alcoolique fut versé dans de l'eau acidulée et forma à sa surface une résine jaune, pulvérulente, qui s'aggloméra en peu de temps en une masse cohérente. Une petite quantité de cette poudre desséchée montra, après avoir été traitée par de l'acide sulfurique concentré, une différence avec la résine pure et l'acide résinique. L'acide sulfurique se

colora ici en un rouge bien plus intense, ce qui différencie ce nouveau corps de l'acide résinique, dont la primitive coloration jaune ne passa que peu à peu au rouge. Les rapports de solubilité étaient les mêmes que pour la résine pure, sauf l'insolubilité dans les alcalis et la grande solubilité dans l'éther de pétrole.

Le résidu mucilagineux, provenant du traitement au réfrigérant à reflux de la résine pure par de la soude caustique à 10 %, produisit la même substance et ne fournit plus de précipitation après sa saponification alcoolique, ce qui prouve que la liaison éther avait déjà été dissoute par la soude caustique. Le point de fusion de ce dernier, ainsi que du résidu provenant du traitement par la soude, fut déterminé à 62° C. L'on peut, en conséquence, considérer ce point de fusion comme celui du résène.

Les essais de cristallisation furent tout aussi infructueux que ceux tendant à réduire en d'autres composants le produit d'une des deux méthodes. Ces observations, appuyées sur l'insolubilité dans les alcalis et l'impossibilité d'acétyler et de benzoyler, me décidèrent (selon la classification des composants résineux établie par Tschirch) à ajouter ce corps au nombre des « résènes ».

L'analyse élémentaire du résène séché à l'air se résume comme suit :

0,204 de substance a fourni	0,6142 de CO^2 et	0,205 de H^2O
0,220 » »	0,6598 »	0,2218 »
0,202 » »	0,6056 »	0,2064 »

Le pourcentage est donc pour :

	I	II	III
C.	82,16 %	81,79 %	81,76 %
H	12,1 »	11,35 »	11,2 »

Appliqué à la formule $(C^{14}H^{22}O)^n$:

$$C = 81,55\ \% \qquad H = 10,67\ \%.$$

Gomme d'oliban. — Le résidu privé de résine résultant de la préparation de la résine pure et de l'huile éthérée fut desséché afin d'en éliminer les dernières traces d'alcool, puis pulvérisé, et la poudre blanche fut extraite par de l'eau froide jusqu'à ce que le produit de filtration ne se troublât plus par l'addition d'alcool.

En ajoutant beaucoup d'alcool, la gomme se précipita. Recueillie sur un filtre, elle forma une masse blanche homogène qui, après un lavage par de l'alcool, devint d'abord grise et transparente, puis brunâtre. Sa couleur blanche persista, par contre, lorsque, lavée avec de l'alcool absolu, elle fut immédiatement desséchée dans l'exsiccateur à vide.

La gomme forma une poudre blanche insipide et inodore, facilement soluble dans l'eau, laissant sur la lame de platine une cendre blanche de réaction bien alcaline et donnant faiblement la flamme de la potasse. D'après les communications de Hekmeyer [1], le calcium devait y prédominer, ce qui fut aussi confirmé par la réaction.

Une détermination directe ainsi que deux analyses des cendres (4,05 %) donnèrent 2,65 % de Ca. La gomme ne renfermait que 0,41 % de magnésium et une quantité tellement minime de potasse que je renonçai à une détermination particulière.

Pour obtenir l'acide du sel calcaire, une solution de 15,0 gr. de gomme fut traitée par de l'acide chlorhydrique et versée, en agitant continuellement, dans de l'alcool contenant de l'éther. Cette précipitation fut renouvelée fréquemment jusqu'à ce que l'acide fût entièrement débarrassé des cendres. Afin de faciliter le travail, j'employai un dialyseur que je ne pus, cependant, utiliser jusqu'à la fin, craignant une fermentation. Déjà, pendant le cours de la préparation du produit purifié, je fis les mêmes observations que Neubauer [2] et Barford [3] sur la gomme arabique. D'après ces derniers, l'acide, à un certain degré de réduction de l'alcali, se transforme sur le filtre, durant la nuit, même dans de l'alcool concentré, en fragments mucilagineux et transparents ne pouvant être redissous qu'en ajoutant un peu d'alcali à l'eau. Vers la fin de l'opération, je n'obtins plus, en n'ajoutant que de l'alcool, aucune précipitation de la solution aqueuse, acide ; ce n'est que par l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique que le précipité se forma.

L'acide privé de cendres, lavé avec de l'alcool absolu et séché dans l'exsiccateur à la pompe aspirante, représente une poudre blanche, amorphe, se gonflant dans l'eau et ne se dissolvant qu'en ajoutant un peu de potasse ou de soude caustique.

L'analyse élémentaire donna les résultats suivants :

0,2668 gr. fournit	0,4274 de CO^2 et	0,1562 de H^2O
0,2482 »	0,3998 »	0.1449 »

Le pourcentage est donc :

I		II	
C.	43,68	C.	43,95
H.	6,5	H.	6,03

Les fréquents renvois que l'on trouve dans la littérature sur « l'analogie » des différentes gommes avec la gomme arabique, dépourvus de tout chiffre à l'appui, ainsi que la grande différence des valeurs obtenues pour l'acide gummique m'engagèrent, avant de calculer la formule, à me servir de la gomme arabique même, pour pouvoir comparer.

(1) *Jahresber. der Chem.*, 1858, 482.
(2) *Ann. d. Pharm. Band*, 102, 1857, p. 105.
(3) *Pharm. Ztg. f. Russl.*, XIV *Jahrg.*, n° 16, p. 499.

Je préparai d'abord, en employant environ 50 grammes de gomme de Kordofan de première qualité, de la même manière que la gomme d'oliban, une poudre de gomme bien blanche, en précipitant la solution aqueuse par l'alcool.

Pour séparer l'acide gummique, je procédai absolument comme avec la gomme d'oliban et j'obtins, après vingt ou trente précipitations par l'alcool dans la solution acidulée par de l'acide chlorhydrique, un produit privé de cendres. Après un lavage avec de l'alcool absolu, il fut également séché dans l'exsiccateur à la pompe aspirante et conservé sur de l'acide sulfurique concentré.

La combustion de 0,2338 gr. donna 0,3772 de CO^2 et 0,1406 de H^2O, ce qui correspond à 44,0 de C et 6,6 de H.

Les deux produits ont donc le même pourcentage et peuvent être considérés comme identiques tant pour leur composition que pour leurs autres propriétés. Comme valeur la plus simple, le calcul fournit, pour les deux, la formule $C^6H^{10}O^5$.

Par suite du manque de matière, je ne pus pousser les essais sur la *bassovine* et le *principe amer* que jusqu'au point absolument nécessaire pour établir leur caractéristique générale. Pour la bassovine on détermina son rapport à la quantité de gomme. En outre, quelques réactions comparatives furent exécutées avec la bassovine du cerisier et celle de la cellulose.

Des essais de cristallisation du principe amer restèrent infructueux. De plus, il est à remarquer que, traité par différentes méthodes avec de l'acide sulfurique dilué, il ne se scinda pas en glucose.

Comme nous l'avons déjà mentionné au commencement de cet article, l'*huile éthérée* a été le sujet d'études si précises de Wallach, Reindorff, Conrady, Schimmel et Cie et Walker, que je me suis contenté de ne rechercher que le phénol en agitant avec de la soude caustique à 15 % et de fractionner les terpènes, sans caractériser plus amplement chacune des fractions.

D'après les résultats obtenus jusqu'ici, ainsi que d'après ceux du présent travail, la *composition de l'oliban* est la suivante :

Principes solubles dans l'alcool : 72 %	Acide boswellinique libre $C^{32}H^{52}O^4$		33 %
	Acide boswellinique sous forme d'éther		1,5 »
	Olibanorésène $(C^{14}H^{22}O)^n$		33 »
	Huile éthérée	Pinène, Dipentène, Phellandrène, Cadinène	4,7 %
	Principe amer		0,5 %
Principes insolubles dans l'alcool : 28 %	Gomme	Acide gummique, Chaux et magnésie	20 %
	Bassovine		6,8 %
	Restes végétaux		2,4 »

Résumé général. — Dans la classification des plantes, les burséracées appartiennent au grand groupe des térébinthinées.

La justesse de ce classement se manifeste, abstraction faite des rapports extérieurs, chez toute une série de représentants de ce groupe, aussi bien dans leur structure intérieure et la formation de leurs sécrétions, que dans la composition chimique des sécrétions.

Avant tout, il est à remarquer que, dans le groupe entier, les sécrétions se trouvent, sauf quelques exceptions, dans des réservoirs particuliers qui représentent tantôt de simples cellules d'huile (écorce d'angusture), tantôt des réservoirs de sécrétions (Pilocarpus, Citrus et Barosma).

Les burséracées se rangent, sous ce point de vue et selon l'opinion de Tschirch, immédiatement après les anacardiacées. Le passage en question de l'« Angewandte Pflanzenanatomie » (1889, p. 498/9) est conçu en ces termes : « Les buséracées sont analogues aux anacardiacées. Les canaux de l'écorce primaire de balsamea myrrha et de balsamodendron sont généralement plus grands et tapissés de cellules sécrétantes bien plus nombreuses que ceux de l'écorce secondaire. Celles-ci sont rangées, ici de même que chez la boswellia carteri, suivant une simple ligne entre les rayons de l'écorce enfermées dans un tissu parenchymateux et alternant avec des faisceaux striés. La Balsamea Myrrha et la Boswellia ont les réservoirs d'huile et de résine courts et ronds. Quant à la question de savoir si elles contiennent la totalité de la gomme-résine seulement ou une grande partie, elle n'est pas encore élucidée ».

En ce qui concerne les sécrétions mêmes, je me bornerai, dans la table suivante, aux produits des burséracées et des familles les plus proches, vu que la majeure partie des représentants n'ont pas encore été étudiés sous ce point de vue.

Ces résultats nous montrent une analogie assez générale dans la composition des drogues en question. Comparées à d'autres groupes, nous constatons aussi la disparition complète des éthers et alcools, tandis qu'à côté de la gomme, les acides résiniques et résènes constituent la partie principale de la drogue. Le rapprochement de la formule empirique de l'acide boswellinique de celle de l'acide chironolique et bien plus encore des formules de l'α-et β-ponax-résène serait encore un fait bien remarquable à signaler.

Vesterberg (1) fut le premier qui établit des relations entre les composants des résines et les cholestérines, en observant que l'amyrine donne la réaction de la cholestérine. Mach (2) démontra plus tard que l'acide abiétinique, l'amyrine, le gentiol, l'ursone, la vitine et quelques membres du groupe des terpènes fournissent quelques-unes des réactions de la cholestérine, surtout celles avec l'acide acétique

(1) *Ber. d. d. chem. Ges.*, 1887, p. 1246.
(2) *Unters. der Abietinsäuve. Monatshefte für Chemie,* 1894, pag. 631.

anhydre, et l'on peut conclure de même des recherches de Seifert [1] et Gintl [2]. Mach, cependant, fait déjà remarquer que l'acide abiétinique ne donne pas de réaction avec l'acide sulfurique et le chloroforme, comme la donne la cholestérine. Mais il dénomme l'acide métacopaïvique « métacholestol » « à cause de son analogie frappante avec le cholestol de Liebermann »; il le met donc aussi au nombre des cholestérines. Dans son travail sur l'oxychinoterpène, Liebermann [3] fait remarquer que son cholestol produit la réaction de la cholestérine. Thoms, dans sa classification des corps donnant la réaction de la cholestérine ou de la phytostérine, cite aussi l'acide abiétinique ainsi que l'attitude analogue de quelques autres composants de la résine. Ces faits m'ont engagé à entreprendre des recherches semblables avec l'acide boswellinique; mais, malheureusement, elles restèrent sans succès. Un essai comparatif avec de l'acide abiétinique pur, obtenu par Tschirch et Aweng [4], nous a démontré que celui-ci aussi ne produit pas la réaction de la cholestérine, annoncée et décrite par Thoms. Il est vrai que la couche inférieure, c'est-à-dire l'acide sulfurique, se colora en rouge sang, tandis que le chloroforme ne prit qu'une coloration jaune. Après avoir consulté le travail original de Hesse [5], je fis aussi des essais de contrôle avec la cholestérine même, ainsi qu'avec la phytostérine [6] de Tschirch. Toutes les deux donnèrent une coloration rouge intense avec le chloroforme, tandis que l'acide sulfurique prit une nuance bien plus claire avec fluorescence verte.

	Acides résiniques	Résènes	Huiles éthér.	Gomme	Bassovine	Principe amer
Bdellium	59 °/₀ de résine		non recherché	non recherché	non recherché	
Élémi	acide élémique $C^{35}H^{46}O^{4}$ Amyrine $C^{25}H^{42}O$ Bryoïdine $C^{20}H^{38}O^{3}$	60-70 °/₀ de résine amorphe	$(C^{10}H^{16})^n$ dipentène phellandrène			
Dammar (Tschirch et Glimmann. . . .	Acide dammarolique $C^{56}H^{80}O^{8}$	α-résène : $C^{11}H^{17}O$ β-résène : $C^{31}H^{52}O$	non recherché			non recherché
Mastic	Acide masticinique $C^{20}H^{32}O^{2}$	Masticine $C^{20}H^{32}O$	Pinène $C^{10}H^{16}$			
Baume de la Mecque (Tschirch et Baur).	On n'a constaté que l'absence d'éthers.					
Myrrhe (Köhler) . .	$C^{13}H^{16}O^{8}$ (2 bas) $C^{26}H^{32}O^{9}$ (2 bas)	$C^{26}H^{34}O^{5}$	$C^{10}H^{14}O$	$C^{6}H^{10}O^{5}$ (57-59 °/₀)		
Myrrhe-Bisabol (Tucholka).	2 libres 2 liés dont un $(C^{9}H^{13}O^{2})^n$	$(C^{29}H^{47}O^{6})^n$	$C^{10}H^{16}$	non recherché	non recherché	
Oliban	Acide boswellinique. $C^{32}H^{52}O^{4}$, en partie sous forme d'éther	Olibanorésène $(C^{14}H^{22}O)^n$	$(C^{10}H^{16})^n$ pinène, dipentène, phellandrène, cadinène	$C^{6}H^{10}O^{5}$ acide gummique	non recherché	non recherché
Opoponax (Tschirch et Baur)	Acide chironolique $C^{28}H^{48}O^{4}$ du chironol : $C^{28}H^{48}O$ ponaxrésinotannol $C^{34}H^{50}O^{8}$	α-ponax-résène $C^{32}H^{54}O^{4}$ β-ponax-résène $C^{32}H^{52}O^{5}$	non recherché	non recherché		non recherché

(1) *Ebenda*, 1893, p. 726. — (2) *Ebenda*, 1893, p. 260. — (3) *Berichte d. d. chem. Gesellschaft*, 1885.
(4) *Archiv. d. Pharm.*, 1897, p. 43. — (5) *Ann. der Chem.*, p. 283.
(6) *Naturforschervers. zu Wien Verhandlungen*, 1794, II, 2 Hälfte, p. 384.

LES COMPOSANTS DE RÉSINES VIS-A-VIS DES RÉACTIFS DE LA CHOLESTÉRINE.

Substance	Formule	Analyse faite par	Point de fusion	Réaction de Hesse		Coloration des gouttes sur la capsule de porcelaine	Réaction de Liebermann
				$CHCl^3$	H^2SO^4		
a) Corps avec lesquels la réaction de Hesse colore le chloroforme en rouge foncé.							
Cholestérine	$C^{26}H^{44}O + H^2O$	Mauthner	148°.5	rouge sang	jaune clair	bleu-vert-jaune	rouge-bleu-vert
Phylostérine	$C^{26}H^{44}O + H^2O$	Fschirch	132-133°	rouge cerise	»	»	»
Lanoline				rouge brun	jaune	»	jaune-vert
Myroxyne	$C^{23}H^{36}O$	Tschirch et Germann		rouge sang	jaune clair	vert jaune sale	faible nuance rouge
Dracoalbane	$C^{20}H^{40}O^4$	Tschirch et Dieterich		rouge brun	jaune	vert jaune sale	rouge-brun rouge
Olibanorésène	$(C^{14}H^{22}O)^n$	Tschirch et Halbey	62°	rouge sang	rouge	vert jaune	rouge-brun vert
Dracorésène	$C^{20}H^{44}O^2$	Tschirch et Dieterich	74°	rouge foncé	»	vert jaune sale	rouge-rouge foncé-brun
α-ponax-résène	$C^{32}H^{54}O^4$	Tschirch et Baur		rouge foncé	rouge sang	entre jaune, brun et vert d'olive	brun rouge-brun
b) Corps variant complètement par la réaction de Hesse.							
Isocholestérine	$C^{26}H^{44}O$	E. Schulze	137-138°	incolore plus tard rose	jaune clair		rouge-jaune
Dammarésènes	α)$C^{11}H^{17}O$	Tschirch et Glimmann	65°	rouge jaune	»	nuance faible et indistincte de vert	rose sale, puis bleuâtre
»	β)$C^{31}H^{52}O$	»	206°	»	»		
Chironol	$C^{28}H^{48}O$	Tschirch et Baur	173-176°	jaune plus tard violet sale	jaune plus tard violet sale		rouge cerise-violet
c) Corps, chez lesquels la réaction de Hesse produit une faible coloration rouge du chloroforme.							
Acide abiétinique	$C^{19}H^{28}O^2$	Mach	165°	rouge jaune	rouge foncé	point de passages caractéristiques	rouge-violet-brun-jaune
Euphorbone	$C^{20}H^{36}O$	Henke	113-114°	»	»		rouge-brun jaune
Succinoabiétol	$C^{40}H^{60}O^2$	Tschirch et Auveng	124°	»	»		rouge brun
Storésinol	$C^{16}H^{26}O^2$	Tschirch et van Itallie		»	»	indistinct	violet-bleu vert-vert
Myroxorésène	$C^7H^{10}O$	Tschirch et Germann		»	brun rouge	brunâtre	brun rouge
α-copalrésène	$C^{41}H^{68}O^4$	Tschirch et Stephan	75-77°	»	rouge	brun jaune	brun
Benzorésinol	$C^{16}H^{26}O^2$	Tschirch et Lüdy	274°	jaune, puis rouge foncé	rouge foncé	indistinct	rouge cerise-rouge brun
Acide dammarolique	$C^{56}H^{80}O^8$	Tschirch et Glimmann		jaune, puis rouge jaune	rouge		rouge-rouge foncé
d) Corps chez lesquels la réaction de Hesse ne produit aucune coloration ou une coloration jaune du chloroforme.							
Acide succinoabiétinique	$C^{80}H^{120}O^5$	Tschirch et Aweng	148°	jaune	rouge	indistinct	rouge brun
» sandaracolique	$C^{45}H^{66}O^7$	Tschirch et Balzer	140-(152°)	»	»		rougeâtre, brun
» boswellinique	$C^{32}H^{52}O^4$	Tschirch et Halbey	142-150°	»	rouge foncé		rouge-brun rouge foncé,
» chironolique	$C^{28}H^{48}O^4$	Tschirch et Baur	100-108°	»	rouge		rouge
» trachylolique	$C^{56}H^{88}O^8$	Tschirch et Stephan	165°	»	»		*rouge bvun-brun sale*
» callitrolique	$C^{65}H^{84}O^8$	Tschirch et Balzer	248°	»	rouge foncé		rouge-rouge brun
» copaïvique	$C^{20}H^{30}O^2$	H. Rose		»	rouge		rouge-rouge brun
β-ponax-résène	$C^{32}H^{52}O^5$	Tschirch et Baur		»	rouge foncé		rouge brun-brun
Acide isotrachylolique	$C^{56}H^{88}O^8$	Tschirch et Stephan	105-107°	»	rouge foncé	brun jaune	brun
β-copalrésène	$C^{25}H^{38}O^4$	»		»	rouge jaune	brun jaune	»
Acide gaïaconique	$C^{20}H^{24}O^5$	Döbner et Lücker	95-100°	jaune clair	violet foncé	jaune-bleu-vert-vert	violet foncé
Pinorésinol	$C^{18}H^{18}O^6$	Bamberger	80 90°	incolore	rouge-rouge violet		rouge-brun rouge
Laricirésinol	$C^{16}H^9O^5$	»	164°	»	rose-rouge		rose
Myroxol	$C^{46}H^{68}O^{10}$	Tschirch et Germann		»	rouge foncé	jaune	brun
Acide gaïacrésinique	$C^{20}H^{24}O^4$	Döbner et Lücker	75-80°	»	rose		rose
Succinorésinol	$C^{12}H^{20}O$	Tschirch et Aweng	275°	jaune clair	jaune rouge		brun sale
myroxocérine	$C^{12}H^{20}O$	Tschirch et Germann	95°	jaune	jaune	jaunâtre	faible nuance rougeâtre
Albane	$C^{40}H^{64}O^2$	Tschirch et Oesterle	191°	jaune clair	»		rouge-brun rouge
Acide agaricinique	$C^{16}H^{30}O^5+H^2O$	Iahns	138-139°	incolore	»		rouge pourpre jaune vert
» podocarpinique	$(C^{13}H^{26}O^4)^n$	Tschirch et Farner	101°,5	»	jaune faible		jaune faible
» aleuritinique	$C^{17}H^{22}O^3$	Oudemans	187-188°	»	jaune		rouge pourpre jaune-vert
Myroxofluorine	$C^{42}H^{64}O^{10}$	Tschirch et Germann		»	jaune vert	bleuâtre-incolore	jaune clair jaune foncé

Mach décrit pour l'acide abiétinique la réaction précitée dans un ordre inverse : « L'acide abiétinique (1), même la préparation la plus pure, se dissout avec une coloration rouge dans l'acide sulfurique concentré et froid ; si une telle solution est agitée énergiquement avec du chloroforme, la couche de chloroforme se colore en rose, tandis que l'acide sulfurique prend, en peu de temps, une fluorescence d'un jaune faible ». Ces données sont absolument d'accord avec mes observations.

Le résultat négatif de la réaction du chloroforme et de l'acide sulfurique chez l'acide abiétinique ne démentit du reste aucunement les communications de E. Schulze (2) sur l'isocholestérine. Il a observé chez cette dernière toutes les autres réactions de la cholestérine, sauf celle du chloroforme et de l'acide sulfurique. Peut-être que Thoms s'est servi pour ses essais d'un acide abiétinique impur.

Le dosage volumétrique des alcaloïdes.

Par **M. O. Linde.**

(*Archiv. der Pharmazie*, Vol. 237, p. 172 à 185.)

Depuis une dizaine d'années, l'industrie chimique s'occupe de la préparation des produits pharmaceutiques. Il est par suite devenu nécessaire de trouver des méthodes, permettant de se rendre compte de la valeur réelle de ces produits. La question, extrêmement simple en ce qui concerne les produits pharmaceutiques de composition chimique une et bien définie, devient plus compliquée pour les extraits, les teintures, etc.

Il est en effet indispensable dans ces cas, de savoir (ce qui est souvent très difficile) quels sont les principes actifs contenus dans ces préparations.

Si ces principes sont des alcaloïdes, il suffit en général de doser celui d'entre eux qui prédomine. On a constaté, en effet, que, dans la généralité des cas, le rapport entre cet alcaloïde et ceux qui l'accompagnent reste constant.

C'est pour cette raison que, quoique la valeur d'un opium ne dépende pas uniquement de sa teneur en morphine, le dosage de cet alcaloïde permet quand même de déterminer les propriétés actives de ce médicament.

Pour effectuer ce dosage, on opère d'ordinaire comme suit :

On extrait l'alcaloïde de la teinture ou de l'extrait à examiner, au moyen d'un dissolvant, que l'on sépare ensuite à l'aide d'un entonnoir à robinet et que l'on évapore à siccité. On obtient ainsi un résidu d'alcaloïde que l'on pèse.

Ce résidu n'est en général qu'imparfaitement pur. Il n'est pas incolore et ne se dissout pas sans résidu dans les acides dilués. Il en résulte que son poids est en général supérieur à celui des alcaloïdes contenus dans l'extrait. On est par suite forcé, pour obtenir des résultats exacts, de recourir à une autre méthode : « la méthode volumétrique ».

C'est Ph. Schlœsing qui, le premier, a appliqué le dosage volumétrique à la détermination de la quantité de nicotine contenue dans le tabac (3). Il extrait, par l'éther, le tabac préalablement pulvérisé et humecté d'ammoniaque en solution, dans un appareil analogue à celui de Soxhlet. Cette extraction dure de 2 à 4 heures. Il évapore ensuite l'éther et l'ammoniaque en excès, et neutralise le résidu avec de l'acide sulfurique dilué (renfermant 1 $^0/_0$ de SO^3).

De la quantité d'acide ainsi employée, il déduit, par un simple calcul, la teneur du tabac en nicotine.

Ce procédé légèrement modifié est encore employé de nos jours, et peut servir aussi bien au dosage d'autres alcaloïdes qu'à celui de la nicotine.

En 1857, Kieffer (4) imagina un procédé de détermination iodométrique de la morphine dans l'opium. Ce procédé était basé sur ce fait que la morphine et les sels qui en dérivent transforment facilement le ferrocyanure de potassium en cyanure de potassium. Il consistait à ajouter à un volume donné d'opium une quantité déterminée de ferrocyanure de potassium et à doser l'excès de ferrocyanure par la quantité d'iode mis en liberté en ajoutant à la solution de l'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique.

A. Glénard et A. Guilliermond (5) indiquaient d'autre part, en 1860, une méthode de dosage de la quinine (ou plus exactement des alcaloïdes solubles dans l'éther, contenus dans l'écorce de quinquina). Elle consiste à broyer l'écorce de quinquina pulvérisée avec un peu de potasse caustique en solution, à sécher le mélange ainsi obtenu et à l'extraire à l'aide d'un volume déterminé d'éther dans un appareil spécial.

Cet extrait est ensuite neutralisé par un excès d'acide sulfurique, et cet excès est dosé par l'ammoniaque (en se servant du bois de Brésil comme indicateur). Un simple calcul permet alors de déduire des quantités d'acide sulfurique et d'ammoniaque employées, la quantité d'alcaloïde renfermée dans l'écorce de quinquina.

---

(1) *Monatshefte f. Chem.*, 1894, S 631.
(2) *Journ. f. prakt. Chemie*, 1873, *Neue Folge*, p. 163.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIX (1847), p. 230 [et (article abrégé), *Archiv. der Pharmazie* (1847), t. CI, pp. 63 et 311].
(4) *Annales de Liebig.*, 1857, n° 103, p. 274.
(5) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1860, t. XXXVII, p. 5 (art. abrégé) et *Archiv. der Pharmazie*, 1861, t. 156, p. 321.

L'année suivante, R. Wagner [1], qui admettait que les combinaisons insolubles que l'iode forme avec un grand nombre d'alcaloïdes sont en général de composition constante, basait sur cette hypothèse une méthode de dosage iodométrique des alcaloïdes. Il précipitait les alcaloïdes par un excès de solution décime normale d'iode dans l'iodure de potassium et titrait la liqueur filtrée par l'hyposulfite de soude.

En 1862 F. F. Mayer [2] appliquait au dosage volumétrique des alcaloïdes le mélange d'iodure de potassium et de chlorure de mercure en solution, mélange que Winkler avait déjà employé en 1830 à la détermination qualitative des alcaloïdes. Quelque imparfait que fût ce procédé, on l'applique encore de nos jours.

En 1880 Beckurts, E. Dietrich, Schweissinger et autres perfectionnèrent la méthode de dosage alcalimétrique des alcaloïdes.

En 1890, A. Christensen [3] imagina un procédé de dosage des alcaloïdes, que l'on peut dénommer acido-iodométrique. Il a pour base le procédé Kjeldahl : L'on fait dissoudre les alcaloïdes dans un excès d'acide sulfurique décime normal, l'on ajoute à cette solution de l'alcool dilué et une quantité suffisante d'iodure et d'iodate de potassium et l'on titre par l'hyposulfite de soude l'iode mis en liberté (correspondant à l'acide en excès).

O. Kippenberger [4], Gordin et Prescott [5] ont proposé enfin, tout récemment, deux modifications au dosage iodométrique des alcaloïdes. Elles ont toutes deux une valeur contestable.

Nous étudierons maintenant, avec tous les développements qu'elles comportent, les méthodes de dosage volumétrique des alcoloïdes connues jusqu'à ce jour. Nous commencerons par les méthodes générales, et passerons ensuite aux méthodes particulières.

I. Méthodes générales

A. *Méthodes « par précipitation »*. — La méthode « par précipitation » la plus employée consiste à précipiter les alcaloïdes par une solution d'iodure de mercure dans l'iodure de potassium en excès.

C'est Ferdinand F. Mayer [6] de New-York qui, au congrès de l'Association des pharmaciens de l'Amérique du nord, en septembre 1862, démontra le premier, dans un mémoire original, que les alcaloïdes végétaux pouvaient être dosés à l'aide de ce réactif.

Il recommandait, dans ce but, l'emploi d'une solution renfermant par litre 13,246 gr. de protochlorure de mercure et 49,8 gr. d'iodure de potassium (soit une solution au 1/20 normale).

En ajoutant cette liqueur à une solution d'un sel d'alcaloïde, il se précipite une combinaison d'iodure de mercure et d'iodhydrate d'alcaloïdes. Ce précipité se forme aussi bien, dans une liqueur neutre que dans une liqueur acide ou même faiblement alcaline. L'alcool, l'acide acétique et l'ammoniaque le dissolvent.

La sensibilité de la réaction varie avec la nature des alcaloïdes en présence.

C'est ainsi que l'on observe encore la précipitation :

d'aconitine	avec des solutions	à 1/7000	d'après	Mayer	et à	1/20000	d'après	Zinoffsky
d'atropine	»	à 1/7000	»	»	»	1/15000	»	Rhyme
de brucine	»	à 1/50000	»	»	»	1/30000	»	»
de quinidine	»	à 1/50000	»	»				
de quinine	»	à 1/125000	»	»	»	1/90000	»	»
de cinchonine	»	à 1/75000	»	»	»	1/100000	»	»
de cocaïne	»	à 1/140000	»	Rhyme				
de codéine	»	à 1/15000	»	»				
de conicine	»	à 1/8000 (?)	»	Mayer	et à	1/1900	»	Dragendorff
d'émétine	»	à 1/200000	»	Zinoffsky				
de morphine	»	à 1/2500	»	Mayer	»	1/1200	»	Rhyme
de nicotine	»	à 1/25000	»	»				
de strychnine	»	à 1/150000	»	»	»	1/80000	»	»
de vératrine	»	à 1/20000	»	Rhyme	»	1/15000	»	Masing

La composition des précipités ainsi obtenus n'est pas uniforme.

D'après Draggendorff, qui, assisté de ses élèves, a perfectionné la méthode de Mayer, la combinaison obtenue avec l'atropine aurait la formule

$$(C^{17}H^{23}AzO^{3}.HI)^{2} + HgI^{2}$$

la combinaison obtenue avec la brucine, la formule

$$(C^{23}H^{26}Az^{2}O^{4}HI) + HgI^{2}$$

la combinaison obtenue avec la nicotine, la formule

$$C^{10}H^{14}Az^{2}.2HI + HgI^{2}.$$

Ces formules ne sont toutefois qu'approximatives et peuvent varier avec la concentration des solutions employées.

---

(1) *Dingl. pol. Journ.* 1861. n° 161, p. 40.
(2) *American Journal of Pharmacy*, 1863. n° 35, p. 20, et *Wittsteins Vierteljahrsschrift für praktische Chemie*, 1864, n° 13, p. 43. — (3) *Chemiker Zeitung.*, 1890, p. 1346. — (4) *Zeitschrift f. anal. Chemie*, 1896, p. 422. — (5) *American Journ. of Pharmacy*, 1898, p. 6.
(6) *American Journ. of Pharmacy*, 1863, n° 35, p. 20.

Les quantités d'alcaloïdes précipitées par la liqueur de Mayer ne peuvent être déterminées par le calcul. Elles dépendent bien souvent, en effet, de la concentration et de la réaction plus ou moins acide de la liqueur à analyser. C'est ainsi que 1 centimètre cube de solution iodomercurique diluée d'un égal volume d'eau (soit, par conséquent 1 centimètre cube de solution iodomercurique 1/40 normale) équivaut à :

0,0097	gramme d'atropine anhydre	si l'on fait agir	une	solution de	cet alcaloïde	au		1/200
0,00829	»	»	»	»	»	»	»	1/330
0,00725	»	»	»	»	»	»	»	1/660

D'un autre côté, le précipité obtenu par l'action du réactif de Mayer sur la coniine est plus soluble en liqueur acide qu'en liqueur neutre. Par suite, une solution de coniine au 1/1000 précipite encore d'une façon notable par le réactif de Mayer, si elle est neutre. Si au contraire elle est acide, il est indispensable, pour percevoir la précipitation, de ne pas pousser la dilution au delà de 1/800. A ce même sujet, nous pouvons signaler encore que la liqueur de Mayer ne précipite pas la colchicine en liqueur neutre et que la précipitation de cet alcaloïde n'est complète que si l'on ajoute à la solution une quantité notable d'acide sulfurique. Plus cette solution sera diluée, et plus la quantité d'acide sulfurique nécessaire à sa précipitation sera grande.

Certains alcaloïdes exigent en outre, pour être précipités en totalité, l'emploi d'un excès de liqueur de Mayer ; d'autres au contraire sont solubles dans un excès de ce réactif.

D'après Draggendorff, la titration des alcaloïdes, à l'aide de la liqueur de Mayer, s'effectue le plus commodément à l'aide d'un becherglass. On y introduit une solution d'alcaloïde de concentration à peu près connue et l'on y laisse couler goutte à goutte, en remuant constamment, le réactif de Mayer jusqu'à cessation de précipité.

Pour déterminer la fin de la réaction, on filtre de temps en temps quelques gouttes du liquide. On recueille le liquide filtré sur un verre de montre placé sur une surface noire, et l'on ajoute une goutte de liqueur de Mayer. Si un précipité se produit, on rejette le liquide et le filtre dans le becherglass et l'on continue l'addition de la liqueur de Mayer. Dans le cas contraire, la réaction peut être considérée comme terminée. Il va sans dire qu'on peut simplifier cette dernière opération en supprimant la filtration. Il suffit pour cela de laisser déposer le précipité et d'essayer l'action de la liqueur de Mayer sur une goutte de la liqueur surnageante.

O. Kippenberger (1) détermine maintenant d'une façon un peu différente la fin de la réaction. Il dépose de 1 à 3 gouttes du liquide mélangé à de la liqueur de Mayer sur une bande de papier-filtre placée sur une seconde bande identique à la première. Puis, il imprègne cette seconde bande (sur laquelle se rassemble le liquide filtré) avec une solution de sulfure d'ammonium. Ce mode de détermination est certainement plus facile à conduire que le précédent (2). Il présente toutefois deux inconvénients pouvant donner lieu à des erreurs : il entraîne tout d'abord une perte de matière assez importante et exige en second lieu une correction, en raison du défaut de sensibilité de la réaction.

Cette correction consiste à ajouter à un volume d'eau équivalant à la somme des volumes du liquide à analyser et de la solution de Mayer employée, une quantité de liqueur de Mayer assez forte, pour qu'une goutte de ce liquide déposée sur papier-filtre dans les conditions précédemment indiquées, réagisse aussi avec le sulfure d'ammonium, et à déduire la quantité de liqueur de Mayer ainsi employée de celle employée précédemment.

Les iodures doubles d'alcaloïdes et de mercure ne sont pas entièrement insolubles dans l'eau. Zinoffsky en conclut que pour obtenir des résultats exacts dans le dosage des alcaloïdes, il est indispensable de tenir compte de cette solubilité. C'est ainsi que la liqueur de Mayer ne trouble plus, que d'une façon tout à fait imperceptible, une solution d'aconitine renfermant 0,00005 gr. d'alcaloïde par centimètre cube. Par suite, si, en titrant une solution d'aconitine, la dernière goutte de liqueur de Mayer n'a plus déterminé de précipitation, on doit en conclure que chaque centimètre cube du liquide analysé renferme encore 0,00005 gr. d'aconitine en solution.

D'après ce que nous venons de dire il est évident qu'on ne saurait obtenir des résultats exacts en employant une méthode proposée par Mayer en 1863, et qui consistait à précipiter les alcaloïdes par un excès de réactif iodomercurique et à doser cet excès.

F. F. Mayer (3) admet, il est vrai, que si la solution n'est pas colorée et ne renferme pas de produits susceptibles de décomposer le nitrate d'argent, l'on peut déterminer en une seule fois et sans filtration préalable l'excès de réactif iodomercurique ainsi que l'iode et le chlore par la solution d'azotate d'argent décime normale et l'indicateur de Mohr (chromate neutre de potassium). (Si l'on veut pousser l'exactitude à ses dernières limites, ou que l'on n'ait que très peu de matière à sa disposition, l'on se servira de la solution d'argent centime normale). La précipitation effectuée le becherglass est placé sur du papier blanc et l'on y verse un peu de Na^2CO^3 et quelques gouttes de chromate de potassium. Cela fait, on y laisse couler goutte à goutte la solution décime normale d'argent, en agitant constamment. La réaction est terminée lorsque la couleur rouge du chromate d'argent formé ne disparaît plus.

Ce procédé serait simple; malheureusement il ne saurait conduire à des résultats exacts. Les précipités que fournit la solution de Mayer avec les solutions de sels d'alcaloïdes ne jouissent pas en effet d'une composition constante et sont même parfois solubles dans un excès de réactif.

Etudions maintenant le dosage de chaque alcaloïde en particulier.

---

(1) *Zeitschrift f. anal. Chemie*, 1895, p. 325.

(2) Il va sans dire que cette méthode ne peut être employée au dosage des alcaloïdes qui exigent un excès de liqueur de Mayer pour être précipités en totalité

(3) *American Journ. of Pharm.*, 1863, n° 35, et *Wittsteins Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm.*, 1864, pp. 45, 48.

Ainsi que nous l'avons déjà fait observer, il est nécessaire de prendre pour chacun d'eux des précautions spéciales et d'opérer dans des conditions particulières si l'on veut obtenir des résultats analytiques sérieux. Ces conditions ont été étudiées par Draggendorff (1) et je me baserai tout spécialement ici sur les résultats trouvés par ce savant.

1° *Aconitine.* — La solution à titrer doit renfermer environ 1 gramme d'aconitine pour 150 à 200 grammes d'eau.

1 centimètre cube de liqueur de Mayer correspond à 0,0269 gr. d'aconitine (0,0267 gr. d'après Mayer).

0,00005 gr. d'aconitine par centimètre cube de solution ne sont pas décelés par le réactif de Mayer (et sont par suite à ajouter au poids d'aconitine correspondant au nombre de centimètres cubes de liqueur de Mayer employés).

2° *Atropine.* — Koppe préconise, pour le dosage de l'atropine, l'emploi de la liqueur de Mayer diluée d'un égal volume d'eau. L'addition de ce réactif à la solution d'alcaloïde doit se faire très doucement afin que le précipité obtenu puisse cristalliser et bien se déposer.

1 centimètre cube de liqueur de Mayer diluée à moitié agissant sur une solution d'atropine au 1/200 correspond à 0,0097-0,00976 d'atropine anhydre.

1 centimètre cube de liqueur de Mayer diluée à moitié agissant sur une solution d'atropine à 1/330 correspond à 0,00829 d'atropine anhydre.

1 centimètre cube de liqueur de Mayer diluée à moitié agissant sur une solution d'atropine à 1/660 correspond à 0,00725 d'atropine anhydre.

Enfin 1 centimètre cube de liqueur correspond à 0,0145 d'atropine d'après Mayer. Le plus avantageux est d'employer une solution renfermant 1 gramme d'alcaloïde par 350 à 500 centimètres cubes d'eau.

La méthode de dosage que nous venons de décrire demande beaucoup de temps pour être exécutée. Pour l'abréger, Draggendorff ajoute immédiatement une quantité assez forte de liqueur de Mayer à la solution d'atropine. En opérant ainsi, la majeure partie de l'alcaloïde est transformée d'un seul coup en iodure double qui se dépose sous forme d'une masse amorphe. Au bout de quelques heures, la liqueur surnageante est entièrement clarifiée. On y ajoute alors goutte à goutte de nouvelles quantités de liqueur de Mayer jusqu'à ce que ce réactif ne détermine plus de précipitation.

Draggendorff a trouvé que la liqueur se clarifiait d'autant plus vite que le dosage était plus près d'être terminé, et que, pour terminer la précipitation, il était indispensable d'ajouter à la solution un excès de liqueur de Mayer.

Chaque centimètre cube de réactif ajouté correspond à 0,00625 gr. d'atropine. La correction précédemment indiquée est aussi applicable au dosage de cet alcaloïde.

Cocaïne. — Il est indispensable, d'après Lyons (2), d'employer un excès de réactif de Mayer pour précipiter complètement cet alcaloïde. Cet excès peut être évalué aux 8,5/100 de la solution. On devra donc, pour obtenir des résultats exacts, déduire 0,085 cc. par centimètre cube de liqueur de Mayer employé. *La concentration de la solution de cocaïne a énormément d'influence sur la précipitation.*

Colchicine. — La colchicine n'est pas du tout précipitée en liqueur neutre. Elle ne peut être précipitée en totalité que par addition d'une quantité assez considérable d'acide sulfurique dilué. Plus la solution de colchicine sera étendue et plus il faudra ajouter d'acide sulfurique. Il est le plus avantageux d'employer des solutions renfermant 1 gramme d'alcaloïde pour 600 centimètres cubes d'eau. La quantité d'acide sulfurique ajouté (dilué à raison de 1 d'acide pour 8 d'eau) doit comprendre de 7 à 10 % du poids de la liqueur à titrer. Il est d'ailleurs aisé de se rendre compte si l'on a employé assez d'acide. On filtre à cet effet un peu du mélange et ajoute une goutte d'acide au liquide filtré. Aucun trouble ne doit se produire dans ces conditions.

Les quantités de colchicine précipitée par la liqueur de Mayer varient avec la concentration des solutions de cet alcaloïde. On ne peut par suite obtenir des résultats concordants qu'en employant des solutions de même concentration et de même acidité.

1 centimètre cube de liqueur de Mayer agissant sur une solution de colchicine à 1/600 correspond à 0,0317 gr. de cet alcaloïde.

Coniine. — La liqueur de Mayer se prête mal au titrage de la coniine. Elle ne permet pas en effet de déterminer de façon bien nette la fin de la réaction. En outre l'iodure double de coniine et de mercure est relativement assez soluble, surtout en présence d'acide. C'est ainsi qu'une solution de coniine au 1/1000 est encore troublée par le réactif de Mayer, si elle est neutre. Si au contraire elle est acide, il faudra pour qu'elle se trouble ramener sa teneur en coniine à 1 gramme pour 800 grammes d'eau. Si la solution employée renferme de 1/4 à 1 % de coniine et très peu d'acide libre, 1 centimètre cube de liqueur de Mayer précipite 0,0125 gr. de coniine (0,00416 gr. d'après Mayer ; 0,0138 gr. d'après Kordes). L'addition de 3 à 4 % de chlorure de potassium active la précipitation.

Emétine. — Ce que nous avons dit au sujet de l'aconitine peut, tout au moins dans les grandes lignes, s'appliquer aussi à l'émétine. D'après Linoffsky, 1 centimètre cube de liqueur de Mayer précipite 0,0189 gr. d'émétine. Le précipité ainsi obtenu est peu soluble. Par suite, il n'est pas nécessaire de faire de correction.

Arthur Mayer (3) croit que ce nombre 0,0189 est trop élevé et que l'erreur provient de ce que Zinoffsky (4) n'avait pas entièrement éliminé l'alcool avant le titrage. Cela est très peu vraisemblable. Draggendorff et ses élèves, tout aussi bien que Zinoffsky, savaient fort bien en effet que la présence

(1) G. Draggendorff. — *Chemische Werthbestimmung einiger starkwirkender Drogen*, 1874, et *Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen*, 1882. — (2) *Pharm. Journ. and Transact*, 1886, p. 4094.
(3) *Apotheker Ztg.*, 1893, p. 179. — (4) *Pharm. ch. f. Russland*, 1872, n°s 2 et 3.

de l'alcool infirmait les résultats, Il faut plutôt admettre que si A. Mayer a trouvé que 1 centimètre cube de liqueur iodomercurique étendue de neuf fois son volume d'eau (soit 1 centimètre cube de liqueur de Mayer 1/200 normale) correspondait à 0,001535 gr. d'émétine, cela provenait de ce que cet expérimentateur titrait l'émétine en solution acétique. L'iodure double d'émétine et de mercure se dissout en effet partiellement en présence de cet acide (1). Nous rappellerons à ce sujet que si, d'après A Mayer, la *choline* n'est pas précipitée par la liqueur de Mayer en solution aqueuse, même en présence d'alcool, cela provient de ce que l'alcool dissout le précipite formé. Au contraire, en solution acidulée, la précipitation a lieu sans difficulté.

Kunz (2) démontra en effet la présence de la choline dans l'extrait de belladone en décomposant le précipité obtenu par action de la liqueur de Mayer sur l'extrait de belladone acidulé (cet extrait avait été préalablement rendu alcalin et entièrement privé de toute trace d'alcaloïde par des agitations répétées avec du chloroforme).

Hyoscyamine. — L'hyoscyamine se dose à la façon de l'atropine. 1 centimètre cube de liqueur de Mayer étendue de son volume d'eau agissant sur une solution d'hyoscyamine au 1/200 précipite 0,00698 gr. d'hyoscyamine.

Morphine. — 1 centimètre cube de liqueur de Mayer agissant sur une solution de morphine au 2/100 précipite 0,01886 de morphine anhydre (soit 0,02 gr. de morphine cristallisée).

D'aprèr Fricker (3), 1 centimètre cube de liqueur de Mayer agissant sur une solution de morphine au 2/100 précipite : 0,0224 gr. de morphine cristallisée si elle est faiblement acide.
0,0221 gr. » fortement »

Nicotine. — La liqueur de Mayer trouble encore une solution de nicotine au 25/000. La correction n'est donc pas nécessaire ici. 1 centimètre cube de liqueur de Mayer correspond à 0,00405 gr. de nicotine.

Strychnine et Brucine. — Ces deux alcaloïdes sont faciles à doser d'après Mayer. L'iodure double de mercure et de strychnine (ou de brucine) se dépose en effet rapidement.

1 centimètre cube de liqueur de Mayer précipite 0,0167 gr. de strychnine et 0,0233 de brucine cristallisée (soit 0,0197 de brucine anhydre). Un excès d'acide sulfurique n'a aucune action dans le cas de la strychnine, mais il infirme les résultats dans le cas de la brucine.

Vératrine. — L'iodure double de mercure et de vératrine est d'après Masing (4) plus soluble en liqueur acide qu'en liqueur neutre. On doit donc éviter de doser cet alcaloïde eu liqueur trop acide. Une solution de vératrine aux 15/000 est encore troublée par le réactif de Mayer si elle est neutre. Si au contraire on l'additione de 1 $^0/_0$ d'acide sulfurique, on ne pourra pousser la dilution au delà de 12/000. 1 centimètre cube de liqueur de Mayer précipite 0,0290 gr. de vératrine. 0,000068 gr. de vératrine par centimètre cube de liqueur analysée ne sont pas précipités par la liqueur de Mayer.

Appliquée au dosage des alcaloïdes purs, la méthode de Mayer présente déjà les inconvénients des méthodes analogues. Elle est longue, pénible et donne des résultats plus sujets à caution que ceux que fournissent les autres méthodes d'analyse. De nombreux savants, parmi lesquels F. F. Mayer et G. Draggendorff et ses élèves voulurent employer cette méthode au dosage direct des alcaloïdes dans les extraits végétaux, teintures, lotions, etc.

Malheureusementi, ci aussi, une foule d'inconvénients se font jour, qui en rendent l'application délicate. Tout d'abord, la solution à analyser ne doit renfermer ni ammoniaque, ni alcool, ni acide acétique, ni glycérine (5) ; les corps empêchent en effet la précipitation de se faire normalement.

En outre, les extraits végétaux renferment diverses substances (telles que des albuminoïdes et tout particulièrement de la choline) qui se précipitent en même temps que les alcaloïdes. Kunz a trouvé notamment que l'extrait de belladone pouvait renfermer pour 1,8 à 1,9 $^0/_0$ d'atropine, 1,03 $^0/_0$ de choline (6).

Enfin diverses matières colorantes qui, prises isolément, ne sont pas précipitables par le réactif de Mayer, se précipitent en présence des alcaloïdes. Par suite, il est évident que si l'on calcule la teneur en alcaloïde de la solution à analyser en se basant sur la quantité de liqueur de Mayer employée, l'on arrivera forcément à des résultats trop forts. R. Kordes (7) remarqua notamment qu'en précipitant l'extr. tub. aconiti par la liqueur de Mayer on obtenait un précipité qui, pour 100 parties, renfermait 76,4 parties d'aconitine et 23,6 de subtances étrangères. De même le précipité obtenu par action de la liqueur de Mayer sur l'extr. fol. aconiti renfermait (toujours pour 100 parties) 38,2 d'aconitine et 61,8 de substances étrangères.

Néanmoins, on emploie toujours encore la liqueur de Mayer pour doser les alcaloïdes.

Certains fabricants étrangers (anglais ou américains) vendent même de soi-disant liqueurs normales de Mayer qu'ils garantissent de composition constante et dont un volume déterminé précipite d'après eux une quantité d'alcaloïde invariable.

D'un autre côté, la nouvelle pharmacopée suisse (entrée en vigueur en 1894) applique aussi la liqueur de Mayer à la détermination de la teneur minimum en émétine d'extr. ipecacuanhæ.

Il va sans dire que les résultats obtenus ainsi sont tout à fait illusoires. Toutes ces méthodes devraient donc être entièrement abandonnées.

On a aussi essayé d'appliquer *la liqueur phosphomolybdique* au dosage volumétrique des alcaloïdes.

C'est Sonnenschein (8) qui le premier eut l'idée d'appliquer ce réactif à la détermination qualitative des alcaloïdes. Il opérait comme suit :

(1) F. F. MAYER. — (*Amer. Journ. of Pharm.*, 1863, XXXV, p. 20) — (2) *Archiv der Pharmazie*, 1885, p. 701. — (3) G DRAGGENDORFF. — *Werthbestimmung einiger stark wirkender Droguen*, 1874, p. 88.
(4) *Archiv. d. Pharm.*, 1876, p. 311. — (5) *Pharm. Zeitschr. f. Russland*, 1888, p. 327.
(6) *Arch. d. Pharm.*, 1885. p. 701. — (7) *Pharm. Zeitschrift f. Russland*, 1888, p. 327.
(8) *Ann. der. Chem. v. Pharm.*, n° 104, p. 45 extrait des *Wittsteins der Vierteljahrschr. f. prakt Pharm.*, 1858, n° 7, p. 436.

Il précipitait le molybdate d'ammoniaque par du phosphate de soude, lavait soigneusement le précipité jaune ainsi obtenu et le mettait en suspension dans l'eau. Puis, il chauffait ce mélange, lui ajoutait du carbonate de soude jusqu'à ce que toute trace de précipité ait disparu, évaporait à sec et chauffait au rouge pour éliminer l'ammoniaque. Si, dans le cours de cette opération, l'acide molybdique avait été partiellement réduit, il humectait le produit obtenu avec de l'acide nitrique et le chauffait de nouveau au rouge. Cela fait, il le chauffait avec de l'eau, lui ajoutait de l'acide azotique jusqu'à réaction fortement acide, le mélangeait avec une quantité d'eau suffisante pour que 1 partie de produit sec fût dissoute dans 10 parties de liquide, filtrait et conservait la liqueur jaune ainsi obtenue à l'abri des vapeurs ammoniacales.

L'acide phosphomolybdique donne aussi bien avec l'ammoniaque qu'avec les alcaloïdes des précipités jaunes plus ou moins foncés qui sont, à température ordinaire, très peu solubles ou même insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et les acides minéraux étendus (à l'exception toutefois de l'acide phosphorique). De tous les acides minéraux, c'est l'acide nitrique dilué qui a le moins d'action sur eux. Ils ne sont attaqués que d'une façon extrêmement faible par les acides acétique, oxalique, tartrique et citrique. Sonnenschein, se basant sur ce que ces précipités sont insolubles dans les solutions étendues d'acide phosphomolybdique dans l'acide nitrique dilué, a conclu de ce fait qu'il était possible de doser quantitativement les alcaloïdes en les précipitant à l'aide du réactif phosphomolybdique.

Zinoffsky [1] n'ayant pas réussi à doser de façon satisfaisante la coniine par le réactif de Mayer, essaya si l'acide phosphomolybdique ne donnerait pas de meilleurs résultats. Il prépara une solution aqueuse de coniine renfermant 0,05 gr. d'alcaloïde par centimètre cube et obtint d'assez bons résultats en la titrant par le réactif phosphomolybdique. Il ne put néanmoins déterminer à l'aide de ce réactif la teneur en alcaloïdes des extraits végétaux, l'alcaloïde entraînant dans sa précipitation les colorants et les matières gélatineuses renfermées dans l'extrait. Il remarqua en outre que la présence de l'ammoniaque et des amines simples infirmait les résultats.

Draggendorff et Zinoffsky ont trouvé que si l'on dissolvait 1 gramme de coniine dans plus de 5 litres d'eau, la solution obtenue ne précipitait plus par le réactif phosphomolybdique. Une correction est donc indispensable.

D'après Guareschi [2], il est encore possible de doser par l'acide phosphomolybdique différents autres alcaloïdes : la nicotine, l'émétine, la pilocarpine et l'aconitine par exemple.

Pour qu'une méthode par précipitation puisse être considérée comme exacte, il est indispensable que les précipités qu'elle permet d'obtenir aient une composition constante. Cette condition n'est pas remplie ici. Snow [3] a trouvé en effet que le poids du précipité obtenu en faisant agir l'acide phosphomolybdique sur 100 grammes de coniine pouvait varier de 383 à 443 grammes et renfermer par suite des quantités variables d'acide phosphomolybdique.

Cette méthode, pas plus que la précédente, n'a donc de valeur pratique.

Nous citerons encore un troisième procédé qui a été imaginé par C. Kippenberger [4]. Nous voulons parler de la *Méthode par précipitation à l'aide du chlorure mercurique.*

Le chlorure mercurique donne avec la plupart des alcaloïdes des sels doubles peu solubles ou même insolubles. La brucine, le codéine et la strychnine fournissent notamment avec ce réactif des précipités insolubles dans l'eau. Au contraire, la combinaison correspondante de l'atropine est assez soluble, et le chlorure mercurique ne saurait par suite être employé au dosage de cet alcaloïde.

Kippenberger employait une solution de chlorure mercurique renfermant par litre 13,55 gr. de $HgCl^2$. Il trouva qu'il était nécessaire, après l'addition du chlorure mercurique à la solution d'alcaloïde, de laisser reposer le mélange pendant dix minutes avant de s'assurer si la réaction était terminée.

Les acides minéraux n'ont aucune influence nuisible sur le cours de la réaction. Au contraire on doit éviter la présence de l'acide acétique et de l'alcool. Les sels doubles d'alcaloïdes et de mercure sont en effet tantôt décomposés par l'acide acétique et tantôt dissous par l'alcool. Un grand excès de chlorure mercurique dissout parfois aussi le chlorure double d'alcaloïde et de mercure.

Les résultats obtenus par Kippenberger varient entre eux de 4 à 5 $^0/_0$. Ils ne sont donc nullement exacts. La méthode de précipitation par le chlorure mercurique n'a donc, elle aussi, qu'un intérêt théorique.

Réaction entre la strychnine et l'iodure de méthylène, par P. F. Trowbridge (*Arch. Pharm.*, CCXXXVII, 617).

Chauffés pendant une heure en tube scellé, en présence d'alcool méthylique, ou agités pendant plusieurs jours avec une solution chloroformique de l'alcaloïde, la strychnine et l'iodure de méthylène réagissent l'un sur l'autre pour donner un composé cristallin, blanc, de formule

$$C^{21}H^{22}Az^2O^2.\ CH^2I^2$$

qui fond à 212°. En faisant digérer la solution aqueuse avec du chlorure d'argent fraîchement précipité, on obtient le dérivé chloré correspondant, sous forme d'aiguilles blanches, très solubles dans l'eau, et au moyen duquel on peut préparer des sels doubles (or, mercure, platine).

Le bromure peut, de même, être obtenu au moyen du chlorure, en agitant la solution aqueuse et chaude de ce dernier avec de l'oxyde d'argent et en acidifiant légèrement le liquide filtré au moyen d'acide bromhydrique. Ce corps se présente en aiguilles blanches.

---

(1) *Pharm. Zeitschr. f. Russland*, 1872, n°s 2 et 3.
(2) Guareschi : *Einfuhr. in d. Stud. der Alkaloïde*, p. 461.
(3) *Pharm. Era.*, 1889, p. 380, d'après Guareschi. *Einfuhr. i. d. St. der Alkaloïde*, p. 284.
(4) *Zeitschrift f. anal. Chemie*, 1895, p. 326.

Anesthésiques locaux et mydriatiques.

Par **MM. Paul Glœss** et **R. Bernard**.

En 1860, Nieman, en étudiant la composition des feuilles de l' « Erythroxylon coca », réussit à en isoler un nouvel anesthésique local, de formule brute $C^{17}H^{21}AzO^{4}$, qu'il nomma cocaïne. Chauffé avec l'eau de baryte ou les acides concentrés, cet alcaloïde se dédoublait en ecgonine, acide benzoïque et alcool méthylique :

$$\underset{\text{Cocaïne}}{C^{17}H^{21}AzO^{4}} + 2\,H^{2}O = \underset{\text{Ecgonine}}{C^{9}H^{15}AzO^{3}} + \underset{\text{Acide benzoïque}}{C^{7}H^{6}O^{2}} + \underset{\text{Alcool méthylique}}{CH^{4}O}$$

La cocaine était donc la benzol-méthyl ecgonine $(C^{9}H^{15}AzO^{3})\begin{matrix}OCH^{3}\\ O.\,CO.\,C^{6}H^{5}\end{matrix}$.

Traitée par le pentachlorure de phosphore, l'ecgonine perdait de l'eau et donnait l'anhydro-ecgonine $C^{9}H^{13}AzO^{2}$ (Merck). Einhorn étudia ce composé et crut pouvoir lui assigner la formule de constitution de l'acide méthyltétrahydropyridil-acrylique :

$$\begin{array}{ccl} & CH^{2} & \\ CH & & CH^{2} \\ CH & & CH - CH = CH - COOH \\ & AzCH^{3} & \end{array}$$

Il en déduisit, par suite, les formules de constitution :

$$\begin{array}{ccl} & CH^{2} & \\ CH & & CH^{2} \\ CH & & CH - CH - CH^{2} - COOH \\ & Az - CH^{3} & \quad\;\; | \\ & & \quad\; OH \end{array} \quad \text{pour l'ecgonine et :} \quad \begin{array}{ccl} & CH^{2} & \\ CH & & CH^{2} \\ CH & & CH - CH - CH^{2} - COOCH^{3} \\ & AzCH^{3} & \quad\;\; | \\ & & \quad O - CO - C^{6}H^{5} \end{array} \quad \text{pour la cocaïne.}$$

Ces diverses formules furent regardées comme exactes jusqu'en 1891, époque à laquelle elles subirent le contre-coup des changements effectués dans la formule d'un alcaloïde très voisin, l'atropine.

Chauffée avec les acides minéraux ou l'eau de baryte, l'atropine se dédouble en tropine et acide tropique :

$$\underset{\text{Atropine}}{C^{17}H^{23}AzO^{3}} + H^{2}O = \underset{\text{Tropine}}{C^{8}H^{15}AzO} + \underset{\text{Acide tropique}}{C^{9}H^{10}O^{3}}.$$

Traitée par les agents de déshydratation, la tropine perd 1 molécule d'eau et donne la tropidine (Labenburg).

Ladenburg assigna à la tropidine la formule :

$$\begin{array}{ccl} & CH^{2} & \\ CH & & CH^{2} \\ CH & & CH - CH = CH^{2} \\ & Az - CH^{3} & \end{array} \quad \text{et conclut par suite à la formule :} \quad \begin{array}{ccl} & CH^{2} & \\ CH & & CH^{2} \\ CH & & CH - CH^{2} - CH^{2}OH \\ & Az - CH^{3} & \end{array} \quad \text{pour la tropine.}$$

Il existait donc, par suite, des rapports étroits entre les produits de décomposition de l'atropine et ceux de la cocaïne. Ce fait fut vérifié expérimentalement par Einhorn, qui réussit, en 1889, à préparer la tropidine à partir de l'anhydroecgonine.

Or, en 1891, Liebermann observa que l'acide tropique, obtenu par oxydation de la tropine par l'acide chromique, était dibasique, et pouvait être obtenu par oxydation de l'ecgonine. Il en conclut, d'accord avec Merling, que l'acide tropique était un dérivé dicarbonique de la méthylpipéridine :

$$\begin{array}{ccl} & CH^{2} & \\ CH^{2} & & CH - COOH \\ CH^{2} & & CH - COOH \\ & Az - CH^{3} & \end{array}$$

et substitua aux formules de la tropine et de l'ecgonine de Ladenburg, les formules :

$$\underset{\text{Tropine}}{\begin{array}{ccl} & CH^{2} & \\ CH^{2} & & CH - CH - OH \\ & & \qquad\;\; | \\ CH^{2} & & CH - CH^{2} \\ & Az - CH^{3} & \end{array}} \quad \text{et} \quad \underset{\text{Ecgonine}}{\begin{array}{ccl} & CH^{2} & \\ CH^{2} & & CH - CH - OH \\ & & \qquad\;\; | \\ CH^{2} & & CH - CH - COOH \\ & Az - CH^{3} & \end{array}}$$

Cette même année, Merling démontra, d'une façon rigoureuse, que la tropine n'avait pas la constitution que Ladenburg lui supposait et qu'elle est formée par la combinaison de la oxyméthylpipéridine avec l'hexahydrophénol :

```
         CH — H         H — CH
CH. OH /  |                  |   \ CH²
       |  CH²      +.     CH. OH  |          CH. OH /CH²\ CH²           CH
       |  |                  |    |                 | |  |
       |  CH²              CH²    |     =    CH²    CH²  Az — CH³
CH²    \  |                  |   / Az — CH³
         CH — H         H — CH                          CH
Hexahydrophénol     γ-Oxyméthylpipéridine              Tropine
```

Il en conclut que l'ecgonine devait avoir par analogie la formule :

```
            CH
CH. OH /  CH²  \ CH²
          |
CH²   \   CH²  / AzCH³
           C — COOH
```

et être, par suite, considérée comme l'acide n-méthyl-γ-oxypipéridinecarbonique. En substituant, dans cette formule, l'hydrogène du carboxyle par le radical méthyle et celui de l'oxhydrile par le groupe benzoyle, on obtient la cocaïne :

```
                     CH
CO — O — CH /  CH²  \ CH²
|                |
C⁶H⁵       CH²   CH²  / Az. CH³
                     C — COOCH³
```

La cocaïne cristallise en prismes, fusibles à 98°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Elle s'unit aux acides en formant des sels bien définis, qui ont reçu de nombreuses applications comme anesthésiques locaux. — Le chlorhydrate, le nitrate (1), le phénate (2) et le lactate (3) de cocaïne ont été tout spécialement employés à cet usage. — Mais, on chercha bientôt à leur substituer d'autres composés participant à leurs propriétés anesthésiques sans être, pour cela, aussi solubles et aussi toxiques.

Filehne reconnut que toute une série d'alcaloïdes benzoylés provoquent l'anesthésie locale (4) et en conclut que leurs propriétés anesthésiques dépendaient de la présence du groupe benzoyle. Liebreich (5), Poulsson (6) et Ehrlich (7) préparèrent, d'autre part, différents éthers d'ecgonine, dans lesquels le groupe benzoyle était substitué par d'autres radicaux acides et reconnurent que ceux de ces dérivés dans lesquels l'éther d'ecgonine était combiné à des radicaux acides nettement déterminés (tels que CH^3-COO, par exemple), étaient doués de propriétés anesthésiques. Einhorn et Heinz reconnurent que les éthers de l'acide métamidooxybenzoïque anesthésiaient plus énergiquement que leurs dérivés benzoylés. Ce fait singulier, qui était en contradiction avec ce que l'on avait observé pour l'éther d'ecgonine, détermina Einhorn et Heinz à faire une étude, d'où ils tirèrent la certitude que la caractéristique propre de tous les éthers des oxyacides amidés de la série aromatique était de provoquer l'anesthésie. Cette propriété se trouva, en outre, vérifiée pour les éthers alcoylés à l'oxygène du type de l'éther amidoanisique, etc., chez les éthers de l'acide amidonaphtolcarbonique, chez l'éther de l'acide oxyquinoléinecarbonique, chez quelques nitrodérivés, tels que l'éther de l'acide o-nitrophényle-B-acétyle lactique, chez l'éther p benzoyle-oxy-m-nitrobenzoïque, chez les éthers ordinaires des amidoacides de la série aromatique et chez ceux qui, comme l'éther méthylique de l'acide phénylamidoacétique, contiennent le groupe AzH^3 dans la chaîne latérale. Enfin, les corps mentionnés ci-après, obtenus par Einhorn, Heinz et Pfihl, par réduction des nitrodérivés correspondants par l'étain et HCl, ou par l'éthérification des oxyacides amidés correspondants possèdent, eux aussi, des propriétés analgésiques variables. A savoir :

			Points de fusion
L'éther méthylique	de l'acide	p-amidosalicylique, Aiguilles	96°
» éthylique	de l'acide	p-amidosalicylique, aiguilles	145°
» méthylique	»	p-amido-benzoyle salicylique. feuillets	180°
» »	»	o-amido-salicylique, aiguilles	89-90°
» éthylique	»	» »	47°
» méthylique	»	p-amido m-oxybenzoïque. aiguilles	120°
» éthylique	»	p-amido m-oxybenzoïque, Feuillets	98°
» méthylique	»	o-amido m-oxybenzoïque, aiguilles	153°
» »	»	m-amido m-oxybenzoïque, »	142°
» éthylique	»	» » »	100-101°
» méthylique	»	m-benzoyle-amido-p-oxybenzoïque, feuillets	241°
» »	»	m-amido-p-benzoyle-oxybenzoïque, aiguilles	157-157°

(1) Lavaux. — *Journ. de Pharm. et de Chimie*, 1891, I, p. 418.
(2) Dr V. Oefele. — *Ærtzl Rundschau*, 1892, nos 9 et 24 et 1893, p. 18 ; C. A. Veasey. — *Medical News*, 1893, p. 345 ; Kyle. — *Thérap. Gazet*, janvier 1893.
(3) Dr Wittzack. — *Intern. Centralbl. f. d. Phys. u. Pathol. d. Harn. u. Sexualorgane*, 1893.
(4) Filehne. — *Berl. Klin. Wochenschr.*, 1897, p. 107.
(5) Liebreich. — *Therap. Monatshefte*, II, 1888, p. 510.
(6) Poulsson. — *Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm.*, 1891, p. 301.
(7) Ehrlich et Einhorn. — *Ber. d. d. chem. Ges.*, 1894, p. 1870.

	Points de fusion
le chlorhydrate de l'éther méthylique de l'acide m-amido anisique, aiguilles	213°
l'éther méthylique de l'acide amido o-crésotique, aiguilles	115°
éthylique » » » »	112°
méthylique » » m-crésotique »	94-95°
» » » p crésotique »	84-85°
le chlorhydrate de l'éther méthylique de l'acide amido-m-oxy p-toluique (de l'acide oxytoluique $CH^3(1)$ $OH(2)$ $COOH(4)$, aiguilles	215°
l'éther méthylique I de l'acide amido-m-oxy o-toluique / » éthylique I » » » / » » II » » » — acide en $COOH(1)$ $CH^3(2)$ $OH(3)$	145-146°
l'éther éthylique I de l'acide amido m-oxy o-toluique / » » II » » » — acide en $COOH(1)$ $CH(2)$ $OH(5)$	187°
le chlorhydrate de l'éther éthylique de l'acide amido-protocatéchique, aiguilles	220-220°
l'éther méthylique de l'acide amido gaïacolarbonique, aiguilles	129-130°
» » I » » vanillique, aiguilles	130°
» » II » » » »	102-193°
» » » » m-dioxybenzoïque, prismes jaunes	182-183°
» éthylique » » » mamelons jaunes	157°
» méthyliqae » » mouométhyle m-dioxybenzoïque	
le chlorhydrate de l'éther méthylique de l'acide amido-diméthyle m-dioxybenzoïque.	
l'éther méthylique de l'acide amido-naphtol carbonique, prismes jaunâtres	106°
» éthylique » o-oxyquinoléine carbonique, cristaux compacts.	87°
» méthylique » p-benzoyle oxy m nitrobenzoïque, aiguilles	95°
» » » phényl amidoacétique, aiguilles	32°
» éthylique » p quinoléine carbonique.	

De tous ces dérivés, ce sont les éthers méthyliques des acides m-amido-p-oxybenzoïque et p-amido-m-oxybenzoïque dont l'emploi comme anesthésiques locaux paraît le mieux indiqué. Ils anesthésient parfaitement sans être pour cela irritants, et la seule différence qui existe entre eux consiste dans le fait que l'éther méthylique de l'acide p-amido-m-oxybenzoïque agit plus rapidement et que l'anesthésie provoquée dure plus longtemps qu'avec l'éther méthylique de l'acide m-amido-p-oxybenzoïque. L'éther méthylique de l'acide p-amido-m-oxybenzoïque :

$$C^6H^3 \begin{cases} AzH^2 \\ OH \\ OOC - CH^3 \end{cases}$$

a été désigné sous le nom d'*Orthoforme*

$$\text{(noyau benzénique)} \; AzH^2,\ OH,\ COOCH^3$$

Il se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, légère, assez volumineuse, inodore insipide, peu soluble dans l'eau. Soumis à l'action des acides minéraux, il forme des sels bien définis. Ces sels sont solubles, mais possèdent, en raison de la faible basicité du AzH^2 qu'ils renferment, de fâcheuses propriétés acides, qui ne permettent pas de les administrer en injections sous-cutanées. Il était donc indiqué de chercher à rendre ce composé suffisamment basique pour pouvoir former des sels neutres. On y réussit en remplaçant dans ce composé un hydrogène du groupement amidé par un groupement fortement basique. En substituant de même un des hydrogènes du groupement amidé de l'éther méthylique de l'acide paramidoorthoxybenzoïque par le résidu du diéthylglycocolle, on obtient un nouveau composé, susceptible de former des sels neutres et que l'on a dénommé *nirvanine*.

La nirvanine :

$$(C^2H^5)^2 = Az - CH^2 - CO - HAz - \text{(noyau benzénique)} \; OH,\ COOCH^3$$

ou chlorhydrate de l'éther méthylique de l'acide diéthylglycocolleparamidoorthoxybenzoïque, se présente sous forme d'une poudre blanche, soluble dans l'eau et susceptible de cristalliser dans l'alcool en prismes incolores, fondant à 85° (1). On l'a proposée comme succédané de la cocaïne.

En 1886, Emile Fischer indiqua une réaction qui permit de préparer une nouvelle série de composés se rapprochant par leurs propriétés, soit de la cocaïne, soit de l'atropine.

Il partit de la triacétonealkamine de Heinz, obtenue par réduction da la triacétonamine (formée par action de l'ammoniaque sur l'acétone) :

$$CO \begin{cases} C \begin{cases} H \\ H \\ H \end{cases} \\ C \begin{cases} H \\ H \\ H \end{cases} \end{cases} \quad \begin{matrix} CH^3 \ CH^3 \\ OC \\ OC \\ CH^3 \ CH^3 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \!\!> AzH = 2\,H^2O + CO \begin{cases} CH^2 - C(CH^3)^2 \\ CH^2 - C(CH^3)^2 \end{cases} AzH.$$

Acétone — Ammoniaque — Triacétonamine

(1) Einhorn et Heinz. — *Munchn. med. Wochenschr.*, nº 49, année 1898.

$$CO<\!\!\begin{matrix}CH^2 - C(CH^3)^2\\ CH^2 - C(CH^3)^2\end{matrix}\!\!>AzH + 2\,H = \begin{matrix}OH\\ H\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}CH^2 - C(CH^3)^2\\ CH^2 - C(CH^3)^2\end{matrix}\!\!>AzH.$$

Triacétonamine — Triacétonalkamine

et substitua dans ce composé l'hydrogène du groupement imidique par le radical méthyle, et celui de l'oxhydrile par le groupement :

$$C^6H^5 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CO -$$

Il réalisa ainsi un composé :

$$\begin{matrix} O - CO - CH(OH) - C^6H^5 \\ | \\ CH \\ CH^2 \quad CH^2 \\ \frac{CH^3}{CH^3}>C \quad C<\frac{CH^3}{CH^3} \\ Az - CH^3 \end{matrix}$$

qui présentait, comme l'atropine et l'homatropine, des propriétés mydriatiques. Si l'on remplace dans cette formule un des groupements méthyle de l'un des résidus $C(CH^3)^2$ par un hydrogène (ce qui revient à substituer à la triacétonalkamine la vinyldiacétonalkamine), on réalise un composé : la n-méthylvinyldiacétonealkamine :

$$\begin{matrix} CH.\ OOC - CH.\ OH - C^6H^5 \\ CH^2 \quad CH^2 \\ \frac{CH^3}{CH^3}>C \quad C<\frac{CH^3}{CH^3} \\ Az - CH^3 \end{matrix}$$

qui, possédant, comme son dérivé méthylé, des propriétés mydriatiques, a été dénommée *Euphtalmine*. Le chlorhydrate d'euphtalmine, qu'on substitue en général à sa base, moins soluble, se présente sous forme d'une poudre cristalline, incolore, très soluble dans l'eau et se rapprochant beaucoup par ses propriétés chimiques et physiologiques de l'homatropine.

Si au lieu de réduire la triacétonamine par l'hydrogène, on la traite, comme le fit Merling, par $H - C \equiv Az$, on obtient une cyanhydrine :

$$\begin{matrix} HO \diagdown \;\; \diagup CAz \\ C \\ CH^2 \quad CH^2 \\ \frac{CH^3}{CH^3}>C \quad C<\frac{CH^3}{CH^3} \\ AzH \end{matrix}$$

qui, saponifiée, donne naissance à l'acide triacétonalkaminecarbonique ou acide tétraméthyl-γ-oxypipéridinecarbonique :

$$\begin{matrix} OH \diagdown \;\; \diagup COOH \\ C \\ CH^2 \quad CH^2 \\ \frac{CH^3}{CH^3}>C \quad C<\frac{CH^3}{CH^3} \\ AzH \end{matrix}$$

En substituant dans ce composé l'hydrogène du carboxyle par un résidu alcoolique et celui de l'oxhydrile par le radical benzoyle, et méthylant ou non le groupement imidique, on réalise de nouveaux dérivés possédant, comme la cocaïne, des propriétés anesthésiques locales.

Tels sont, par exemple :

1° L'éther méthylique de l'acide benzoyltétraméthyl-γ-oxypipéridinecarbonique (Prismes incolores, fondant à 97-98°);

$$\begin{matrix} C^6H^5.\ COO \diagdown \;\; \diagup COOCH^3 \\ C \\ CH^2 \quad CH^2 \\ \frac{CH^3}{CH^3}>C \quad C<\frac{CH^3}{CH^3} \\ AzH \end{matrix}$$

2° L'éther éthylique de l'acide benzoyltétraméthyl-γ-oxypipéridinecarbonique (Cristaux tabulaires incolores, fondant à 85-86°);

$$\begin{matrix} C^6H^5COO \diagdown \;\; \diagup COOC^2H^5 \\ C \\ CH^2 \quad CH^2 \\ \frac{CH^3}{CH^3}>C \quad C<\frac{CH^3}{CH^3} \\ AzH \end{matrix}$$

3° L'éther méthylique de l'acide n-méthylbenzoyltétraméthyle-γ-oxypipéridinecarbonique (Gros cristaux brillants, fondant à 104-105°);

C^6H^5COO — C — $COOCH^3$
CH^2 CH^2
CH^3 CH^3 > C C < CH^3 CH^3
Az — CH^3

4° L'éther méthylique de l'acide n-éthylbenzoyltétraméthyle-γ-oxypipéridinecarbonique (Prismes fondant à 94°);

C^6H^5COO — C — $COOCH^3$
CH^2 CH^2
CH^3 CH^3 > C C < CH^3 CH^3
Az — C^2H^5

5° L'éther éthylique de l'acide n-méthylbenzoyltétraméthyl-γ-oxypipéridinecarbonique (Cristaux compacts, fondant à 90°);

$C^6H^5.CO$ — C — $COOC^2H^5$
CH^2 CH^2
CH^3 CH^2 > C C < CH^3 CH^3
Az — CH^3

6° L'éther éthylique de l'acide n-éthylbenzoyltétraméthyl-γ-oxypipéridinecarbonique (Cristaux compacts, fondant à 91-92°);

C^6H^5 — COO — C — $COOC^2H^5$
CH^2 CH^2
CH^3 CH^3 > C C < CH^3 CH^3
Az — C^2H^5

7° L'éther éthylique de l'acide n-normalpropylbenzoyltétraméthyl-γ-oxypipéridinecarbonique (Aiguilles incolores, fondant à 95°);

C^6H^5 — COO — C — $COOC^2H^5$
CH^2 CH^2
CH^3 CH^3 > C C < CH^3 CH^3
Az — C^3H^7

8° L'éther méthylique de l'acide n-allylbenzoyltétraméthyl-γ-oxypipéridinecarbonique (Poudre cristalline, fondant à 91°);

$C^6H^5.COO$ — C — $COOCH^3$
CH^2 CH^2
CH^3 CH^3 > C C < CH^3 CH^3
Az — CH^2 — CH = CH^2

9° L'éther méthylique de l'acide n-méthylbenzoylphényldiméthyl-γ-oxypipéridinecarbonique (Cristaux fondant à 130-131°);

C^6H^5COO — C — $COOCH^3$
CH^2 CH^2
CH^3 CH^3 > C C < CH^3 CH^3
Az — CH^3

10° L'éther méthylique de l'acide n-méthylbenzoyltriméthyl-γ-oxypipéridinecarbonique (Cristaux fondant à 101-101°5);

C^6H^5COO — C — $COOCH^3$
CH^2 CH^2
CH^3 CH^3 > C C < CH^3 CH^3
Az — CH^3

11° L'éther méthylique de l'acide n-méthyl-o-toluyltétraméthyl-γ-oxypipéridinecarbonique (Prismes fondant à 99°);

$$C^6H^4 - COO.CH^2 \searrow C \swarrow COOCH^3 ; \quad CH^2, CH^2 ; \quad \frac{CH^3}{CH^3}>C \quad C<\frac{CH^3}{CH^3} ; \quad Az - CH^3$$

12° L'éther méthylique de l'acide n-méthyl-p-toluyltétraméthyl-γ-oxypipéridine carbonique,

$$CH^3 - C^6H^4 - COO \searrow C \swarrow COOCH^3 ; \quad CH^2, CH^2 ; \quad \frac{CH^3}{CH^3}>C \quad C<\frac{CH^3}{CH^3} ; \quad Az - CH^3$$

De tous ces dérivés, l'éther méthylique de l'acide n-méthylbenzoyltétraméthyl-γ-oxypipéridinecarbonique :

$$C^6H^5COO \searrow C \swarrow COOCH^3 ; \quad CH^2, CH^2 ; \quad \frac{CH^3}{CH^3}>C \quad C<\frac{CH^3}{CH^3} ; \quad Az - CH^3$$

a été désigné sous le nom d'*Eucaïne* A. L'eucaïne A à base est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzol. Evaporée, sa solution éthérée dépose des cristaux volumineux et brillants, fondant à 104-105°. Elle s'unit à l'acide chlorhydrique en formant un chlorhydrate $C^{19}H^{27}AzO^4HCl + Aq$.

Le chlorhydrate d'eucaïne A se présente sous forme de lamelles brillantes, solubles dans l'eau et l'alcool. Sa solution est précipitée par les alcalis et les carbonates alcalins. L'acide chromique y détermine la formation d'un beau précipité jaune citron. Le chlorure de fer la colore en violet. La benzoylation de la vinyldiacétonalkamine a aussi donné naissance à un nouvel anesthésique local. Ce composé :

$$CH\,(OOC.\,C^6H^5) ; \quad CH^2, CH^2 ; \quad \frac{CH^3}{CH^3}>C \quad C<\frac{CH^3}{CH^3} ; \quad AzH.\,HCl$$

(chlorhydrate de benzoylvinyldiacétonealkamine) a reçu le nom d'*Eucaïne* B.

Nous terminerons cette revue des anesthésiques locaux en rappelant que les dérivés de la forme :

$$ROC^6H^4Az - C \begin{cases} AzC^6H^4OR \\ AzC^6H^4OR \end{cases}$$

de la forme

$$C^6H^5Az - C \begin{cases} AzC^6H^4OR \\ AzC^6H^4OR \end{cases}$$

et de la forme

$$ROC^6H^4Az - C \begin{cases} Az \begin{cases} H \\ C^6H^5 \end{cases} \\ Az \begin{cases} H \\ C^6H^5 \end{cases} \end{cases}$$

possèdent, eux aussi, des propriétés anesthésiques. Ces dérivés ont reçu le nom d'*Acoïnes;* mais, comme l'un de nous l'a déjà fait remarquer dans cette revue (1), l'emploi de ces dérivés est, en raison de leur causticité, limité aux solutions diluées.

Un nouveau fébrifuge : la curangine, par S. E. Boorsma (*Nederl. Tijdschr. Pharm.*, II, 308).

La curangine $C^{48}H^{77}O^{20}$ est préparée au moyen de la *Curanga amara* Juss., une scrofulariacée, par extraction au moyen de l'éther acétique. On évapore la solution, dissout le résidu dans l'alcool, et précipite les impuretés par l'acétate de plomb.

Le liquide filtré, qui renferme la totalité de la curangine, est débarrassé du plomb par l'hydrogène sulfuré, évaporé à sec, et le résidu est épuisé au moyen d'un mélange de 1 volume d'alcool et 4 volumes de chloroforme. La curangine est précipitée de sa dissolution par l'éther.

On peut la décolorer par redissolution dans l'alcool et en traitant la solution par l'acétate de plomb ou le noir animal.

Au-dessus de 100° C., la curangine perd 7 à 10 % d'eau, qu'elle réabsorbe d'ailleurs par simple exposition à l'air. Elle est facilement soluble dans l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, l'acétone aqueuse et l'éther acétique. Elle est légèrement soluble dans l'éther ordinaire, l'éther de pétrole, le sulfure et le tétrachlorure de carbone. Elle n'est que partiellement soluble dans le chloroforme et l'acétone anhydre. L'eau en dissout 0,18 % et les solutions du glucoside ainsi obtenues sont neutres.

(1) Paul Glœss. — Acoïnes, *Moniteur scientifique*, juin 1899, p. 420.

Les dérivés halogénés des albuminoïdes.

Par MM. **Paul Glœss** et **R. Bernard**.

Les premiers auteurs qui ont conçu la possibilité d'halogéner les albuminoïdes sont : Mulder (1), Boehm et Berg (2) et Jendrassik (3). Vinrent ensuite : Loew (4), qui démontra que par action du brome sur l'albumine il se forme une combinaison organique bromée, et Knop (5) qui réussit à isoler un produit de décomposition bromé de l'albumine. En 1894, Liebrecht et Röhmann (6) admettaient qu'à l'encontre des autres albuminoïdes, la caséine formait avec l'iode un dérivé iodé, qui ne perdait pas son iode lorsqu'on neutralisait l'hydracide formé dans la réaction. Cette opinion était erronée. Blum (7) démontra en effet que par action des halogènes sur les albuminoïdes humides il se formait toujours des hydracides (HCl, HBr, HI ou HFl) et des albuminoïdes halogénés susceptibles d'être isolés.

Cette assertion fut confirmée depuis à diverses reprises (8), Hofmeister notamment soumit l'albumine d'œuf à l'action de l'iode en solution acide chaude et réussit ainsi à y introduire de 7 à 8 °/₀ d'iode. Le dérivé ainsi obtenu ne réagissait plus sur le réactif de Millon. Enfin Blum et Vaubel (9) remarquèrent que pour que l'halogénation des albuminoïdes soit complète il était indispensable d'opérer en milieu neutre, la présence des acides entravant l'halogénation. Ils basèrent sur ce fait une méthode rationnelle de préparation des albuminoïdes halogénés, étudièrent le mode de fixation des halogènes sur ces composés et tirèrent de leurs observations des données précieuses, relatives à la détermination de la grandeur moléculaire des albuminoïdes.

Préparation des dérivés halogénés des albuminoïdes

1° *Dérivés iodés.* — D'après Blum et Vaubel, la préparation des dérivés iodés des albuminoïdes s'effectue le mieux comme suit :

On ajoute à une solution aqueuse, neutre ou légèrement alcaline, d'albumine un excès de bicarbonate de soude et de l'iode. On chauffe le mélange à 50° au bain-marie en l'agitant fréquemment et l'on y ajoute de temps en temps de nouvelles quantités d'iode et de bicarbonate de soude. Au bout de 4 à 5 heures l'iode ne s'absorbe plus et la réaction est terminée. On obtient ainsi une solution d'albumine iodée. Quant à l'acide iodhydrique formé dans la réaction, il a été neutralisé au fur et à mesure de sa formation par le bicarbonate de soude. On filtre alors cette solution, on la refroidit et l'on y ajoute de la soude caustique qui neutralise les petites quantités d'acide iodhydrique qui ont pu rester fixées à l'iodalbumine formée. Immédiatement après on précipite la solution par l'acide acétique, on filtre le précipité et on le sèche au bain-marie.

L'iodalbumine ainsi préparée est mélangée d'iode et d'iodure de sodium, formés par action de l'acide acétique sur l'iodite, l'iodate et l'iodure de sodium (formés eux-mêmes par action de la soude sur l'iode non entré en réaction). Pour l'en débarrasser, on la traite à plusieurs reprises par l'alcool chaud et on la cuit ensuite avec de l'eau. On renouvelle cette opération tant que tout l'iode et l'iodure de sodium n'ont pas été éliminés.

On obtient ainsi une poudre jaunâtre, inodore, insipide, insoluble dans l'eau et l'alcool absolu. Elle ne réagit plus avec le réactif de Millon, mais donne encore la réaction du biuret.

Sa teneur en iode varie suivant la nature de l'albuminoïde employé. C'est ainsi que d'après Blum et Vaubel :

L'albumine d'œufs absorbe	7 °/₀ d'iode	
La caséine . » »	6 à 7 » »	
La myosine (extraite de la viande de cheval)	10,2 à 11,1 °/₀ »	
La nucléine » » »	6,9 » »	et 0,3 °/₀ de P
L'iodothyrine (10) » »	6,5 » »	et 0,85 » de S

2° *Dérivés bromés.* — Le mode de préparation des bromalbumines est analogue à celui des iodalbumines. Toutefois, l'on ne peut guère employer ici le bicarbonate de soude qui se décompose déjà à froid sous l'influence du brome. Le mieux est de neutraliser l'acide bromhydrique formé par une addition lente de soude caustique.

Les bromalbumines ainsi obtenues sont de couleur gris brunâtre. Elles sont inodores et insipides.

100 grammes d'albumine absorbent 4 à 5 °/₀ de brome et dégagent 30 grammes de HBr.

3° *Dérivés chlorés.* — La préparation des chloralbumines s'effectue comme celle des bromalbumines. Ce sont des composés de couleur brunâtre, insipides et inodores, renfermant 20 °/₀ de chlore.

(1) Mulder. — *Journ. f. prakt. Chemie*, n° 22, p. 1843.
(2) Bhoem et Berg. — *Archiv. f. exper. Pathol. u. Pharm.*, 5, p. 329.
(3) Jendrassik. — *Ungarisches Archiv f. Medicin*, 1892, n° 1, p. 85.
(4) Lœw. — *Journ. f. prakt. Chemie* [2] n° 31, p. 138.
(5) Knop. — *Centralblatt*, 1895, p. 395, 411, 426.
(6) Liebrecht et Röhmann. — D. R. P. n° 79 926.
(7) F. Blum. — *Munch. med. Wochenschr.*, 1896, n° 45 et *Ueber synthetisch dargestellte Specifica (Iodeiweissderivate) Verh. d. Congresses f. i. Medicin.*, juin 1897.
(8) Lepinois. — *Journ. d. Pharm. et d. Chim.*, [6] 5 p. 561 (1897). — F. Liebrecht. — *Ber.* 30 p. 1824, année 1897. — F. G. Hopkins. — *Ber.* 30 p. 1860. — F. Hofmeister. — *Z. f. Ch.* 24, Cahiers 1 et 2. — F. Blum et W. Vaubel. — *Journ. f. prakt. Chemie* [2] 56, p. 393.
(9) F. Blum et W. Vaubel. — *Journ. f. prakt. Chemie*, 57, p. 365 à 396.
(10) Comparer F. Blum. — *Ueber Halogenstoffwechsel u. seine Bedeutung f. den Organismus*, chap. v, *Munchner med. Woch.*, 1898, n° 11.

Les dérivés halogénés des albuminoïdes sont des combinaisons organiques définies. L'halogène qu'ils renferment ne s'élimine pas sous l'influence des réducteurs, des acides étendus, des alcalis étendus et de l'azotate d'argent en solution alcoolique. Il s'élimine par contre si on les traite par l'acide sulfurique concentré ou par les agents d'oxydation. Soumis pendant une heure à une pression de 5 à 6 atmosphères, ils perdent une partie de leur halogène et donnent de nouveau la réaction de Millon. Cette décomposition est d'autant plus rapide que le poids atomique de l'halogène substitué est plus faible.

Enfin, chauffés pendant 3 à 4 heures avec 5 °/₀ de soude caustique, les albuminoïdes halogènes se décomposent. Comme il est facile de s'en rendre compte en jetant les yeux sur les tableaux comparatifs ci-après, les produits de décomposition ainsi obtenus sont analogues à ceux que l'on obtient en halogénant les produits de décomposition des albuminoïdes par la soude.

100 grammes d'iodalbumine décomposés ont fourni :

a) des produits gazeux.

b) 20 grammes d'un corps précipitable par l'acide acétique, ne donnant plus les réactions de Millon et du biuret, et renfermant 14 °/₀ d'iode et 0,0 de soufre.

c) 30 grammes d'un corps précipitable par l'alcool absolu, ne donnant pas la réaction de Millon, mais bien celle du biuret et renfermant 3,5 °/₀ d'iode.

d) 88 grammes d'un corps soluble dans l'alcool, mélangé de 50 °/₀ d'acétate, renfermant 1,8 °/₀ d'iode, donnant la réaction du biuret mais ne réagissant plus avec le reactif de Millon.

e) un corps sulfuré renfermant 5,3 °/₀ d'iode et donnant la céaction de Millon.

La répartition des 6,1 grammes d'iode que contenaient les 100 grammes d'iodalbumine traités, entre ses produits de décomposition, est donc la suivante :

b)	=	2,80
c)	=	0,99
d)	=	1,14
e)	=	1,03
		5,96

tandis que : 100 grammes d'albumine d'œuf traités de la même manière ont donné :

1. De l'H^2S (en quantité correspondant à 50 °/₀ du soufre total.
2. De l'AzH^3 (en quantité correspondant à 1-2 °/₀ de l'azote total.
3. De petites quantités de CO^2.
4. De petites quantités de bases organiques.
5. Un corps soluble dans les acides, insoluble dans la soude et renfermant de 50 à 80 °/₀ de phosphate de chaux.
6. 25 à 30 grammes d'un corps précipitable par l'acide acétique renfermant de 0,0 à 0,1 de soufre, donnant la réaction de Millon et celle de biuret et susceptible de donner un produit de substitution iodé renfermant 13,5 °/₀ d'iode et ne donnant plus les réactions de Millon et du biuret (corps I).
7. 25 à 30 grammes d'un corps précipitable par l'alcool, renfermant 1,4 °/₀ de soufre, réagissant faiblement avec le réactif de Millon, donnant la réaction du biuret et susceptible de donner (pour 25 grammes), 10 grammes d'un dérivé de substitution iodé renfermant 7 °/₀ d'iode et ne donnant plus les réactions de Millon et du biuret (corps II).
8. 5 à 6 grammes d'un corps sentant fortement l'huile de moutarde, renfermant 4 °/₀ de soufre, donnant la réaction du biuret et incapable de fournir de dérivé iodé (corps III).

La répartition des 1,45 grammes de soufre que renfermaient les 100 grammes d'albumine traités, entre ses produits de décomposition, est donc la suivante :

Soufre séparé à l'état d'H^2S . . .	0,83
Soufre contenu dans le corps I . .	0,03
» » » II . . .	0,34
» » » III . .	0,25
	1,45

L'examen de ces tableaux montre que l'halogène ne se substitue que dans la partie non-sulfurée de la molécule albuminoïdique. Par décomposition par la soude, les divers groupements qui formaient cette molécule se séparent et l'halogène ne se retrouve plus que dans les groupements non-sulfurés. Le poids moléculaire de ces groupements est forcément inférieur à celui de la molécule dont ils dérivent et, comme le poids d'halogène qu'ils renferment est le même que celui de la molécule primitive, la teneur relative de ces groupements en halogène est forcément supérieure à celle de l'albuminoïde primitif. Plus la décomposition de l'albuminoïde halogéné sera grande et plus la teneur en halogène des produits halogénés de sa décomposition sera élevée. Il en résulte que, connaissant les poids moléculaires des produits de décomposition d'un albuminoïde halogéné et les teneurs relatives en halogène de ces produits et de l'albuminoïde dont ils dérivent, il sera facile de calculer le poids moléculaire de l'albuminoïde primitif.

Blum et Vaubel [1] ont trouvé ainsi que :

L'albumine d'œuf et la caséine qui absorbent 6 à 7 °/₀ d'iode ont un poids moléculaire de 3600 environ
La myosine » 11 °/₀ » 2300 »
La nucléine » 7 » » 3600 »
Et que les albumoses, peptones et autres produits de décomposition qui absorbent 10 à 15 °/₀ d'iode ont un poids moléculaire variant entre 2540 et 1700.

Les produits halogénés de décomposition des albuminoïdes possèdent encore en général les propriétés caractéristiques des albuminoïdes halogénés. Il en résulte que leur séparation nous donne un moyen d'obtenir des dérivés albuminoïdiques de teneur très élevée en halogène.

(1) Blum et Vaubel. — *L. c.*

Comme l'indiquent les résultats analytiques ci-dessous mentionnés, dus à König, à Hofmeister et à Blum et Vaubel, on obtient ainsi des dérivés dont la teneur en halogène est environ double de celle de l'albuminoïde halogéné primitif.

Albumine d'œufs

	Albumine d'œufs d'après König	Albumine d'œufs d'après Hofmeister	Albumine d'œufs iodée d'après Hofmeister	Albumine d'œufs iodée d'après Blum et Vaubel	Produits de décomposition iodés de l'albumine d'œufs iodée d'après Blum et Vaudel	Albumine d'œufs bromée d'après Blum et Vaubel	Albumine d'œufs chlorée d'après Blum et Vaubel
C	53,4	53,3	47.9	51,2	44,8	51,2	52,6
H	7,0	7,3	6,6	7.0	7,0	7.2	7,2
Az	15,7	15,0	14,3	14.7	13,5	15,0	15,3
S	1,6	1,2	1,3	0,54	0,01	0,6	0,7
O	23,4	23,3	21,0	19,1	20,2	20,2	22,2
Halogène. .	0	0	8,9	6,5	14,5	5,8	2,0

Caséine (*d'après Blum et Vaubel*).

	D'après König	Caséine iodée	Produits de décomposition iodés de la caséine iodée	caséine bromée	Produits de décomposition bromés de la caséine bromée	caséine chlorée	Produits de décomposition chlorés de la caséine chlorée
C	53,4	49,0	43,6	50,0	45;9	51,5	46,7
H	7,0	6,9	6,9	6,6	7,0	7,0	7.0
Az	15,7	14,8	13,6	15,0	14,0	15,6	14,9
S	1,6	0,5	0,0	0,5	0,01	0,7	0,05
O	22,3	21,3	21,9	22,9	23,7	23,2	26,9
Halogène. .	0	6,7	14,0	5.0	10,5	2,0	4,0

Comme nous l'avons vu, la décomposition alcaline donne déjà de précieuses indications relativement à la position de substitution de l'halogène dans la molécule albuminoïdique. L'interprétation raisonnée des réactions de Millon, du biuret et d'Adamkiewicz que donnent tous les albuminoïdes ont permis à Blum et Vaubel de la fixer de façon absolument précise.

L'on sait que les albuminoïdes se colorent en rouge intense sous l'influence du réactif de Millon. Cette réaction est très sensible, mais n'est pas spéciale aux albuminoïdes.

Beaucoup d'autres composés sont dans le même cas. Après Nasse (1) et P. C. Plugge (2), Blum et Vaubel (3) dressèrent la liste des corps donnant la réaction de Millon, dans le but d'en tirer des conclusions intéressant les albuminoïdes.

Ils trouvèrent que, pour qu'un corps donne cette réaction, il est nécessaire qu'il ait une des formules suivantes :

1° OH / X (tyrosine, p. diphénol, phénolphtaléine, hydroquinone).

2° OH / Az ou OH / X / X (pyrocatéchine, gayacol, acide p. nitrosalicylique).

3° OH / X / X ou OH / X / X / X (α-naphtol, 1,4 brom. 8 chlor α-naphtol).

(1) Nasse. — *Hallesch. naturfor. Gesell.*, avril 1878.
(2) P. C. Plugge. — *Archiv. d. Pharm.*, (année 1890) n° 228, p. 9 à 22.
(3) Blum et Vaubel. — *Journ. f. prakt. Chemie*, n° 58, p. 388 à 391.

4° [structure: OH, X] (résorcine, m. crésol).

5° [structure: OH, X, X] (p. naphtol, 1 brom. p. naphtol).

et que les corps qui ne donnaient pas la réaction de Millon avaient une formule correspondant à :

[structure: OH, X, X, X] (tribromphénol, dibrom p. diphénol, dibromtyrosine, dibrom. o. crésol, dibrom. p. crésol, dibrom. p. nitrophénol) ou à : [structure: OH, X, X] (orcine, phloroglucine).

Ils remarquèrent en outre que le pyrogallol :

$C^6H^3 \begin{cases} OH\ (1) \\ OH\ (2) \\ OH\ (3) \end{cases}$ ne réagissait pas non plus avec le réactif de Millon, phénomène dû peut-être à l'oxydation rapide de ce produit et que la coloration rouge obtenue avec le thymol : $C^6H^3 \begin{cases} OH\ (1) \\ CH^3\ (3) \\ C^3H^7\ (6) \end{cases}$

disparaissait rapidement.

Blum et Vaubel recherchèrent alors quel groupement de nature phénolique, susceptible de donner la réaction de Millon, était renfermé dans la molécule albuminoïdique. Ils trouvèrent que c'était la tyrosine :

$C^6H^4(4) \begin{cases} OH\ (1) \\ CH^2 - CH \begin{cases} AzH^2 \\ COOH \end{cases} \end{cases}$

Il est, par suite, évident que c'est sur ce dérivé que se fixe l'halogène, autrement l'albuminoïde halogéné réagirait encore avec le réactif de Millon.

Or, l'on sait que lorsqu'un halogène se substitue dans un dérivé phénolique, il se place en ortho ou en para par rapport à l'oxhydrile phénolique. La position para étant occupée dans la tyrosine, il se place donc en ortho, et comme les deux positions ortho sont libres, deux atomes d'halogène peuvent par suite se fixer sur la molécule de tyrosine. La réaction d'halogénation des albuminoïdes est donc la suivante :

[structure: OH, CH² — CH(AzH²)(COOH)] + 4Br = 2HBr + [structure: OH, Br, Br, CH² — CH(AzH²)(COOH)]

Tyrosine — Dibromtyrosine

donc 181 : 160 = 5 : x d'où $x = 4{,}4$ Br.

Les analyses d'albuminoïdes et d'albuminoïdes halogénés concordent d'ailleurs entièrement avec cette manière de voir. Les albuminoïdes ne renferment, en effet, jamais plus de 3 à 5 °/₀ de tyrosine [1], quantité correspondant à 4-5 °/₀ de brome.

La réaction du biuret a également permis de tirer des conclusions intéressantes relatives à la constitution des albuminoïdes. Elle consiste, comme l'on sait, dans une coloration rouge pourpre obtenue par action de la solution alcaline de cuivre sur les albuminoïdes. Le composé formé dans cette réaction a, d'après Schiff [2], la formule :

$$AzH \begin{cases} CO.H^2Az(OH) - Cu - AzH^2(OH) - OC \\ CO.H^2AzK(OH) \quad KAzH^2(OH).OC \end{cases} AzH$$

Ce corps exige pour sa formation la présence d'au moins deux groupements $COAzH^2$ combinés à un seul atome de C ou de Az, ou encore de plusieurs groupements (— COAzH) associés en chaîne ouverte. Deux groupements $COAzH^2$ peuvent aussi être réunis directement, comme dans le cas de l'oxamide. — Par contre, la réaction ne se produit pas, d'après Schiff [3],

(1) D'après Kuhne (*Virch. Arch.* 39, p. 130, année 1867) la fibrine renferme 3,9 °/₀ de tyrosine et la corne 3,6 °/₀, d'après Hofmeister.

(2) Schiff. — *Ber. d. d. Chem. Ges.*, 29, p. 300. — (3) Schiff. — *Ann. de Liebig*, 299, p. 336.

lorsque deux atomes d'hydrogène des groupements biuret, malonamide ou oxamide, sont substitués.

Si l'on étudie maintenant l'action de la solution alcaline de cuivre sur les albuminoïdes et leurs produits de décomposition halogénés, on trouve que, parmi ces produits, les suivants donnent la réaction du biuret :

1° L'albumine halogénée ou non, et 2° les corps I, II et III. Au contraire, le produit d'halogénation du corps I (qu'il soit obtenu par décomposition alcaline de l'albumine halogénée et précipitation par les acides, ou par halogénation directe du corps I) ne donne plus cette réaction. — Par suite, l'albumine doit renfermer deux groupements susceptibles de réagir avec le réactif alcalino-cuivrique. L'un de ces groupements perd sa puissance réactionnelle par halogénation, tandis que l'autre la conserve dans les mêmes conditions.

Enfin, les albuminoïdes donnent la réaction d'Adamkiewicz, c'est-à-dire que leurs solutions acétiques sont colorées en rouge par l'acide sulfurique concentré. Cette réaction indique, d'après Salkowsky (1), la présence d'un groupement indol ou skatol, et, d'après Udransky (2), celle du furfurol. Or, en comparant l'effet de l'acide sulfurique sur les solutions acétiques des différents produits de décomposition des albuminoïdes par la soude, on trouve que le corps II donne avec ce réactif une coloration beaucoup plus intense que le corps I. On peut donc en conclure que, vraisemblablement, le skatol ou le furfurol sont contenus en majeure partie dans le corps II.

Le monopole du camphre au Japon (*Oils, Colours, and Drysalteries*).

Tout le monde sait, dit le rapport de Schimmel, qu'un monopole pour le commerce du camphre au Japon et dans l'île de Formose a été créé le 5 août 1899. D'après la « Hong Kong Daily Press », six districts de camphre ont été créés : à Taipeh, Teckcham, Miori, Taichu, Rinkeho et Giran. Le gouvernement Japonais a l'intention de perfectionner l'emballage du camphre, en exigeant l'emploi des anciennes caisses en bois de camphrier, ou des caisses en bois de pin, doublées de fer blanc, dans le but d'empêcher toute perte par évaporation.

Dans le cas où toutes les distilleries actuelles travailleraient d'après les derniers perfectionnements de cette industrie, la production totale du camphre pourrait s'élever à 150 000 piculs, soit 9 000 tonnes, tandis que les demandes annuelles totales du monde ne sont actuellement que de 40 000 à 50 000 piculs. C'est pourquoi le gouvernement Japonais estime qu'il suffira de réduire le nombre des distilleries pour maintenir la balance entre la production et la consommation, et assurer ainsi un prix de vente raisonnable.

Comme les autorités Japonaises ont toujours à lutter vis-à-vis d'une opposition toute-puissante contre la fabrication du camphre par le gouvernement, on croit généralement qu'il se passera un an ou deux avant que ces mesures soient complètement établies.

Pour le moment, le gouvernement a fixé le prix d'achat à 30 yens par picul, livré à Taipeh, mais les producteurs de camphre considèrent ce prix comme trop faible. Aucune décision n'est encore intervenue au sujet du mode d'organisation de la vente du camphre par le gouvernement, mais nous apprenons de bonne source qu'il a l'intention de ne pas vendre du tout de camphre avant six à douze mois. Au moyen de cette mesure on espère que le prix montera à 90 yens par picul.

Le gouvernement Japonais a l'intention de retirer un bénéfice annuel net d'un million de yens de ce monopole du camphre. Telle est l'opinion de la « Daily Press ».

Le « Ostosiastische Lloyd », journal qui paraît à Shanghai, soutient un avis contraire, et s'exprime en ces termes :

« Il paraîtrait que les espérances provoquées par l'introduction du monopole du camphre dans l'île de Formose ne sont pas près de se réaliser. D'ailleurs, comme on doit s'en souvenir, on comptait assurer un plus grand revenu au gouvernement, et, d'un autre côté, on désirait empêcher l'épuisement et la destruction des forêts de camphriers. En réalité, les nouveaux règlements auront pour résultat une augmentation considérable de la production du camphre. Tous ceux qui ont des licences sont en train d'établir des exploitations beaucoup plus importantes qu'on n'aurait pu s'y attendre, et, d'autre part, un plus grand nombre d'arbres à camphre sont secrètement coupés par des exploitants non autorisés. Pendant ces derniers mois, le prix du camphre a augmenté considérablement, ce qui est un motif de plus de destruction des forêts ».

D'après les faits ci-dessus, il paraîtrait que les nouvelles demandes de licences pour la fabrication du camphre ont été refusées, ou que celles qui existent ont été restreintes. Il se passera sans doute quelques mois avant qu'on puisse être fixé sur la situation de cette industrie. Toutefois, le fait de l'existence du monopole reste, et, avec lui, la probabilité d'une augmentation considérable des prix de vente.

Il n'est pas douteux que ce renchérissement soit accompagné d'une importante augmentation du prix de l'huile de camphre. Dans cet espoir, les détenteurs des petits stocks existants ont déjà profité de la situation, et ont augmenté leurs prix de 10 %.

Dans le cas où l'intention du gouvernement, de suspendre les ventes pendant une période de six à douze mois, s'appliquerait également à l'huile de camphre, il est possible que la situation devienne tout à fait inquiétante, car, même actuellement, le stock d'huile de camphre légère ou lourde est insuffisant pour la consommation. Dans ces conditions critiques, il est tout à fait impossible, actuellement, de passer aucun contrat de vente pour ces deux articles.

---

(1) Salkowsky. — *Zeitschrift f. physiol. Chemie*, n° 12, p. 395.
(2) Udransky. — *Zeitschrift f. physiol. Chemie*, n° 12, p. 395.

EXPLOSIFS

Sur un nouvel essai de stabilité applicable au fulmi-coton et aux poudres sans fumée.

Par **M. le Dr Giovanni Spica**,

Professeur de Chimie de l'Université Royale de Padoue, chimiste en chef de la Marine royale.
(*Atti del Reale Instituto di Scienze*, 1899, p. 27).

Jusqu'à ces deux dernières années, on avait suivi, pour déterminer la stabilité chimique des explosifs nitrés, la méthode d'Abel. Cette méthode consiste à chauffer, dans un tube à réaction, à une température déterminée (variant de 66 à 82° C.), une certaine quantité de matière, et à noter le nombre de minutes qui s'écoulent entre le commencement de l'expérience et le moment de formation d'une tache jaune-brune, d'intensité déterminée, à la surface d'une bandelette de papier à l'iodure potassique amidonné. Cette bandelette est imprégnée, au préalable, d'une solution aqueuse de glycérine, et elle est suspendue à l'aide d'un petit crochet attaché au bouchon qui ferme le tube. En Allemagne, on a substitué l'iodure zincique à l'iodure potassique.

Dans un travail récent, Guttmann (1), se basant sur une longue série d'expériences, prétend que la méthode d'Abel n'est pas applicable à certaines poudres sans fumée, en raison de la présence, dans les produits, de certains corps qui s'opposent à son emploi. Aussi recommande-t-il une méthode nouvelle basée sur la réaction de Kopp, pour rechercher l'acide nitreux dans les eaux, et consistant à substituer au papier à l'iodure potassique amidonné un papier à filtrer, bien lavé, imprégné, au moment de l'expérience, d'une solution de diphénylamine dans l'acide sulfurique étendu et la glycérine. En présence d'acide nitreux, la partie mouillée du papier acquiert une coloration jaune-verdâtre qui, suivant l'auteur, doit faire place, au bout d'une ou de deux minutes, à une tache bleu foncé apparaissant subitement à la ligne de séparation de la partie mouillée et de la partie sèche. C'est ce point qu'il s'agit de noter très exactement et qui constitue le terme de l'expérience.

Ayant eu l'occasion de répéter fréquemment le procédé recommandé par Guttmann et de l'appliquer aux explosifs les plus divers (nitroglycérine, fulmi-coton, ballistite et cordite), je n'ai pas tardé de constater qu'il ne réussit pas toujours. Quoiqu'ayant scrupuleusement observé toutes les précautions indiquées par l'auteur, quoiqu'ayant employé une solution de diphénylamine fraîchement préparée et tout à fait pure, je ne suis parvenu à constater, que dans quelques cas seulement, mais jamais subitement, le passage du jaune-verdâtre au bleu foncé. Cette observation a été confirmée par J. C. A. Simon Thomas (2). Je ne l'ai pas publiée et je le regrette maintenant, parce que Guttmann n'aurait pas pu dire, en réponse à l'article de Thomas (3), qu'il n'avait jamais entendu soutenir, avant cet auteur, que son procédé donnât lieu à des mécomptes. Il déclare lui-même, du reste, que 10 $^0/_0$ des résultats que fournit sa méthode sont incertains, ce qui fait, me semble-t-il, que cette méthode n'a qu'une valeur relative. Il se contente de citer, à l'appui de sa manière de voir, la communication qui a été faite par Julius Zigall, au 3e Congrès de Chimie appliquée tenu à Vienne ; cet auteur est d'avis que l'essai d'Abel est tout à fait insuffisant et que l'essai de Guttmann présente une réelle valeur.

Guttmann prétend que Thomas s'était servi d'explosifs humides, mais à ceci je suis en mesure d'opposer des faits positifs : jamais je n'ai observé le passage de coloration, même en me servant de fulmi-coton en poudre et de ballistite rapée que j'avais conservés, pendant plusieurs jours, dans le vide, sous la cloche d'une machine pneumatique. Ces produits étaient, par conséquent, tout à fait secs (4).

Mes essais ont été faits entre 66 et 72° C., suivant que je travaillais avec le premier explosif ou le second, de manière à avoir une température plus que suffisante pour provoquer le dégagement d'une quantité fort sensible de vapeurs nitreuses. J'ajouterai encore que j'opérais toujours à la lumière diffuse.

Il est donc admis que le procédé en question donne des résultats incertains. Mais je ne crois pas inutile d'exposer, en dehors de ce fait, les raisons qui, à mon avis, s'opposent à l'application de l'essai de Guttmann à tous les explosifs en général.

Je ne crois pas qu'il soit convenable d'adopter un procédé, dans lequel le papier réactif doit être imprégné d'une liqueur assez fortement acide. De plus, même en prenant toutes les précautions voulues, pour exécuter l'essai, il peut arriver que de toutes petites parcelles de substances, notamment dans le cas de fulmi-coton, restent attachées sur les parois du tube. Or, en abaissant le crochet, au bout des cinq minutes prescrites, ces particules peuvent tomber sur la partie mouillée du papier et y déterminer, en se décomposant par l'acide sulfurique, une tache, ce qui pourrait donner lieu à des résultats tout à fait erronés. Je crois aussi qu'il est tout à fait indispensable d'éliminer, autant que possible, l'influence que peuvent exercer les facteurs étrangers, et, à ce point de vue, il me semble que l'action

(1) *Moniteur Scientifique*, 1898, p. 37.
(2) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 1027 et *Moniteur Scientifique*, 1899, p. 145.
(3) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1898, p. 1103 et *Moniteur Scientifique*, 1899, p. 148.
(4) Ce mémoire était en cours d'impression lorsque j'ai eu l'occasion de lire dans *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1899, p. 55 et *Moniteur Scientifique*, 1899, p. 372, le nouveau travail de Thomas, dans lequel ces observations sont pleinement confirmées.

des vapeurs d'acide sulfurique sur l'explosif, si minime fût-elle, ne doit pas être tout à fait négligée, lorsqu'on opère avec un réactif aussi sensible. Car déjà, à la température ordinaire, la tension de vapeur de l'acide sulfurique est considérable. Or, je dis : si ces petites sources d'erreurs ont été constatées à la température ordinaire et dans le cas d'acide sulfurique concentré, combien grandes les erreurs ne seront-elles pas, en poussant la température à 80° et au delà ? Qu'est-ce qui arrivera, en diluant l'acide sulfurique, surtout en présence de glycérine et de composés qui tendent continuellement à se décomposer, quand on admet, avec Guttmann, qu'il y a lieu de rechercher des traces d'acide nitreux ?

C'est pourquoi, ayant reconnu le bien fondé des motifs avancés par Guttmann pour abandonner l'essai à l'iodure potassique amidonné, n'ayant pas, d'autre part, cru pouvoir adopter le procédé de Guttmann à la diphénylamine, je me suis mis à la recherche d'une méthode nouvelle. J'ai essayé de trouver un réactif spécifique de l'acide nitreux, capable de recevoir une application pratique, neutre, extrêmement sensible et à même de déceler l'état de décomposition plus ou moins grande des explosifs. Je dis « plus ou moins grand état de décomposition », parce que, à mon avis, toutes ces matières indistinctement sont toujours, à partir du moment de leur formation, sous l'influence d'un processus de décomposition, naturel et permanent, indépendant des facteurs externes, et cependant, ces derniers peuvent l'accélérer ou le retarder.

De même que Guttmann, j'ai passé en revue tous les réactifs proposés jusqu'ici pour la recherche de l'acide nitreux, et j'ai fini par m'arrêter sur la m-phénylène-diamine, réactif essayé déjà par Guttmann, mais rejeté par lui, comme ne donnant pas une réaction bien nette et facile à saisir à la lumière artificielle. Cette base — $C^6H^4(AzH^2)^2$ — a été recommandée par Gries pour la recherche de l'acide nitreux dans l'eau ; elle est ordinairement employée en solution sulfurique et peut déceler jusqu'à trois cents millionièmes d'acide nitreux. La réaction est basée sur la formation de triamidobenzène — $C^6H^4(AzH^3)$. Az : Az. $C^6H^3(AzH^2)^2$ ou brun de Bismarck, et donne lieu à une coloration janne plus ou moins intense, suivant l'équation

$$2\,C^6H^4\,(AzH^2)^2 + AzHO^2 = 2\,H^2O + C^{12}H^{13}Az^5$$

Suivant Julius et Schultz, le brun de Bismarck serait le chlorhydrate de m-phénylène diamine-diazo-m-phénylène-diamine-m-phénylène-diamine et se formerait de la manière suivante :

$$3\,C^6H^4\,(AzH^2)^2 + 2\,HAzO^2 =$$
$$(AzH^2)^2\,(2,4)\,C^6H^3\,(1)\,Az:Az\,(1)\,C^6H^4\,(3)\,Az:Az\,(1)\,C^6H^3\,(2,4)\,(AzH^2)^2\,[= C^{18}H^{18}Az^8] + 4\,H^2O.$$

Je me suis servi, pour mes expériences, de chlorhydrate provenant de la maison Kahlbaum, de Berlin ; je le conserve, depuis un an et demi, à l'abri de la lumière, et, encore aujourd'hui, il est bien blanc et tout à fait inaltéré.

Je ne sais pas comment Guttmann s'y est pris pour déclarer que ce réactif ne lui avait pas donné de bons résultats ; si l'on suit la même marche que dans le cas de diphénylamine, je reconnais aisément que la réaction n'est pas bien nette, surtout lorsque l'on regarde par transparence. Mais je me hâte d'ajouter que l'essai ainsi fait ne vaut rien ; j'ai constaté, en effet, sans pouvoir l'expliquer encore, que la glycé*rine bi-distillée produit bientôt, avec une solution aqueuse de chlorhydrate de m-phénylène-diamine*, même très diluée, une coloration jaunâtre, dont l'intensité augmente de plus en plus, et la solution finit par devenir, au bout d'un jour ou de deux, dichroïque avec reflets bleu-verdâtre.

J'ai préparé le papier réactif, en trempant simplement du papier Berzélius dans une solution aqueuse de chlorhydrate de m-phénylène-diamine au millième. La solution qui sert à préparer le papier se conserve très bien à l'abri de la lumière, et il en est de même du papier, quand on a soin de le conserver, en outre, sur du chlorure calcique.

Pour faire l'essai de stabilité, j'ai suivi la voie indiquée par Abel, mais, au lieu de mouiller la bandelette de papier, au moment de l'expérience, avec une solution aqueuse de glycérine, j'ai employé, dans ce but, une solution aqueuse de sucre, dans le rapport de 5 : 1, solution qui a été réduite au dixième.

En ce qui concerne la température, j'opérais à 66-67°, dans le cas de fulmi-coton et de nitroglycérine, et à 71°, dans le cas de ballistite. Par suite de l'extrême sensibilité du papier à la m-phénylène-diamine, des erreurs auraient pu se produire sous l'influence de l'acide nitreux contenu dans l'air ambiant. Aussi, pour éviter cette source d'erreurs, je fais toujours, en même temps que l'essai de stabilité, un essai à blanc. Cet essai consiste à chauffer un tube vide, dans lequel est suspendu le papier réactif ; c'est, en un mot, une image fidèle de l'essai proprement dit, moins l'explosif, évidemment.

Les essais faits avec le papier à la m-phénylène-diamine ne durent pas aussi longtemps que ceux faits avec le papier à l'iodure potassique ou à l'iodure zincique, ou avec le papier à la diphénylamine. Le réactif que je propose est tellement sensible qu'il décèle plus vite encore la présence d'acide nitreux ; il peut même déceler l'état d'une minime mais permanente décomposition, dans lequel se trouvent toujours, à mon avis, les explosifs nitrés.

Depuis plus d'un an déjà, je fais des essais comparatifs avec le papier à l'iodure potassique amidonné et avec le papier au chlorhydrate de m-phénylène-diamine, et je n'hésite pas de dire que ce dernier est 4 à 5 fois plus sensible. Dans les cas d'explosifs bien conservés, je n'ai jamais observé, avec l'essai nouveau, une coloration quelconque, pendant les 5 minutes que le papier est maintenu en haut, et même au delà. Avec les explosifs reconnus dangereux, au contraire, qui ne donnent à l'essai d'Abel qu'une stabilité d'un dixième de minute, l'essai nouveau fait apparaître la coloration instantanément, pour ainsi dire.

La réaction commence à se manifester par la formation d'une légère tache brune, sur la ligne de démarcation de la portion mouillée du papier et de la portion sèche, tache visible seulement par transparence. Peu à peu, on aperçoit à cet endroit une légère coloration jaune-orangée, indice certain de la présence d'acide nitreux. Ce moment peut être considéré comme le terme de l'essai. En continuant à

chauffer, la quantité de vapeurs nitreuses augmente et la coloration jaune, vue surtout par transparence, passe d'abord au rouge-rosé, puis successivement au rouge-sang et au rouge-brun. Il est évident qu'alors la quantité de vapeurs nitreuses n'est plus indifférente ; néanmoins, l'essai parallèle fait avec le papier à l'iodure potassique et à l'amidon, ne donnait pas lieu, le plus souvent, à ces phénomènes, surtout quand il s'agissait de fulmi-coton. On ne peut pas, à ce propos, remettre sur le métier la question de la présence, dans l'explosif, d'une petite quantité de chlorure mercurique, comme l'indique Thomas (1). En effet, j'avais toujours travaillé avec du fulmi-coton provenant de la fabrique italienne d'Avigliano, produit stabilisé à l'aide du carbonate sodique et n'ayant subi aucun lavage au sublimé.

Je propose donc de substituer à l'essai de stabilité d'Abel l'essai au papier au chlorhydrate de m-phénylène-diamine, limitant la durée à 5 minutes. Je n'ai en vue que de fournir un moyen capable de faire constater la différence qui existe, au point de vue de la résistance à la décomposition, entre un explosif donné et un explosif type, reconnu bon.

Quant à l'essai de stabilité recommandé par Thomas, et consistant à soumettre les explosifs à l'action d'une haute température, je ne crois pas qu'on puisse établir des règles fixes sur lesquelles on pourrait se baser, et cela simplement à cause de la nature toute spéciale des substances auxquelles on a affaire. Du reste, je me propose de revenir sur cet argument, dans une prochaine publication.

Sur la décomposition des explosifs nitrés et sur l'essai de leur stabilité.

Par **M. Giovanni Spica**,

Professeur de Chimie à l'Université Royale de Padoue, Chimiste en chef de la Marine Royale.

(*Atti del Reale Institùto di Scienze*, 1899, p. 289.)

Comme suite à mon dernier article (voir l'article précédent), je me propose d'exposer aujourd'hui les observations et les expériences de plusieurs années, sur lesquelles est basée ma manière de voir en ce qui concerne la stabilité chimique des explosifs nitrés.

Dès l'année 1895, j'avais observé que quelques échantillons de ballistite, en grains et en filaments, et de fulmi-coton pressé, émettaient des traces de vapeurs nitreuses, quand je les chauffais, pendant plusieurs jours, à 35° C. seulement, bien qu'ils aient résisté à l'essai d'Abel pendant plus de 19 minutes.

Je me suis décidé alors à faire une série d'expériences qui ont été conduites de la manière suivante. J'introduisais, dans un tube de Mitscherlich, une quantité d'explosif semblable à celle que l'on prélève pour l'essai d'Abel. L'explosif, trituré ou pulvérisé, suivant qu'il s'agissait de ballistite ou de fulmi-coton, a été préalablement desséché sur du chlorure calcique, et exposé ensuite à l'air ambiant, pendant quelques heures. Le tube a été disposé dans un bain d'eau et chauffé à 35° C. J'y faisais alors passer, par aspiration, un courant d'air lavé et desséché qui, en sortant de l'appareil, allait barboter dans un tube à boules de Liebig rempli d'une solution d'iodure potassique et d'amidon, préparée suivant les indications d'Abel. Le chauffage et le passage de l'air (environ 15 centimètres cubes par minute) ont eu lieu pendant la journée ; la nuit, l'expérience a été abandonnée au repos. Les échantillons soumis à l'expérience étaient au nombre de cinq, savoir : un échantillon de fulmi-coton pressé, vieux déjà de quelques années et conservé à l'état humide ; un échantillon de fulmi-coton pressé, datant de la même époque, mais conservé à l'état sec, et trois échantillons de ballistite, de fabrication récente, dont un en grains et deux en filaments de différentes dimensions. Le premier échantillon de fulmi-coton, maintenu à 35° C. dans un courant d'air pendant cinq jours consécutifs, ne déterminait, dans la solution iodurée, aucun changement appréciable à l'œil ; mais le matin du sixième jour, j'avais constaté, avant de recommencer l'expérience, la présence d'un anneau légèrement coloré en bleu, dans le tube abducteur de la première boule, au contact de la solution. Ce fait est évidemment dû à l'action d'une petite quantité de vapeurs nitreuses qui ont été nécessairement émises par l'explosif examiné. J'ai continué néanmoins à chauffer et à faire passer l'air, pour voir si la réaction deviendrait plus prononcée, mais à peine avais-je recommencé à faire passer l'air, que l'anneau coloré disparut, et ne reparut plus dans le courant de ce même jour. Le lendemain, l'anneau était de nouveau visible, et même il était plus fortement coloré. Mais il disparut de nouveau, une fois le passage de l'air recommencé, et le même phénomène se manifesta deux jours encore, jusqu'à ce qu'il fût devenu permanent. J'ajouterai encore que l'anneau devenait chaque fois plus intense.

Je n'ai pas hésité à admettre qu'il s'agissait ici de vapeurs nitreuses, mais je ne suis pas parvenu à obtenir une réaction plus nette, quoiqu'ayant modifié, à plusieurs reprises, la concentration de la solution iodurée et la marche du courant d'air.

J'ai passé alors au second échantillon de fulmi-coton qui, comme je l'ai déjà dit, a été conservé à l'état sec.

Cette deuxième expérience a été faite de la même manière que la première. L'anneau coloré, dans le tube abducteur de la deuxième boule, commençait à se manifester le septième jour seulement, soit deux jours plus tard qu'avec le premier échantillon, et il n'est devenu permanent qu'après onze jours (2). Avec les échantillons de ballistite, la réaction avait lieu plus rapidement. Ainsi, l'échantillon de ballistite en grains, non trituré et employé en plus forte quantité, provoquait la formation de

---

(1) *Loc. cit.*

(2) Cette différence de temps pourrait s'expliquer en admettant que le premier échantillon, conservé à l'état humide, avait déjà subi une légère décomposition due à une saponification, comme l'avait observé Thomas, *Moniteur Scientifique*, 1899, p 143.

l'anneau coloré, au bout de quatre jours déjà. L'anneau devenait permanent après sept jours. Avec les échantillons de ballistite en filaments et triturée, la première apparition de l'anneau se manifestait dès le troisième jour et se maintenait, sans plus disparaître, après le quatrième jour.

Vivement frappé de ces résultats, et notamment en raison de la basse température à laquelle j'avais opéré, j'ai voulu m'assurer si la réaction des vapeurs nitreuses se produirait également, en suspendant, dans les récipients en verre qui contenaient les différents explosifs en question, des bandelettes de papier ioduré, trempées comme pour l'essai de stabilité d'Abel dans une solution aqueuse de glycérine. Les récipients ont été bien fermés et tenus à l'abri de la lumière. Au bout de dix-huit heures, j'ai eu l'occasion de constater que les différentes bandelettes, déjà à peu près sèches, présentaient la tache jaune-brune caractéristique, due nécessairement aux vapeurs nitreuses contenues dans l'atmosphère du récipient.

J'ai été ainsi amené à admettre le cas d'une décomposition lente des explosifs et je me suis proposé alors d'étudier la manière dont se comportent, pendant une période plus ou moins longue, les différents échantillons dont il a été question plus haut. Je me suis dit notamment que le dégagement de vapeurs nitreuses devait nécessairement rendre l'explosif moins riche en azote, et j'ai donc commencé à déterminer cet élément.

Les échantillons soumis à l'analyse ont été conservés dans des récipients en verre, bien fermés, et j'avais soin d'y renouveler l'air de temps en temps. Des deux échantillons de fulmi-coton, l'un a été maintenu à l'état humide, l'autre a été conservé, autant que possible, à l'abri de toute humidité. Souvent, avant de la renouveler, j'ai examiné l'atmosphère des récipients à l'aide d'un papier ioduré, et je constatais toujours, après un temps plus ou moins long, la réaction de l'acide nitreux ; le papier à la m-phénylène-diamine, de même que le papier à la phénylamine fournissaient également des résultats positifs. En ce qui concerne la stabilité, elle diminue de quelques minutes, surtout dans le cas de ballistite, mais se maintient pour tous les échantillons examinés au delà de 15 minutes.

L'azote a été déterminé tous les ans, et voici les résultats que j'avais obtenus.

Échantillon	Az % 1895	Az % 1896	Az % 1897	Az % 1898
Fulmi-coton humide	13,25	13,26	13,20	13,17
» sec	13,28	13,26	13,22	13,19
Ballistite en grains	13,13	15,11	15,10	15,05
» en filaments minces	15,17	15,52	15,10	15,07
» en filaments gros	15,20	15,16	15,12	15,09

Entre temps, j'ai eu l'occasion d'examiner d'autres explosifs, et je vais brièvement décrire les observations que j'ai été en mesure de faire.

1° Un échantillon de nitroglycérine, bien lavée et sèche, contenait 18.39 % d'azote et donnait 28 minutes de stabilité, à l'essai d'Abel. Je l'ai tenu, pendant quarante jours, dans un petit cristallisoir, sous une cloche dont l'air a été renouvelé journellement. Il émettait continuellement des vapeurs nitreuses, décelées à l'aide de papiers réactifs, que je changeais toutes les 24 heures. L'échantillon a été alors conservé, pendant huit jours, dans le vide, et, soumis à l'analyse, il avait donné 18,32 % d'azote et 21 minutes de stabilité.

2° Un échantillon de fulmi-coton, sec et pulvérulent, ayant plus de 30 minutes de stabilité, a été tenu, pendant deux mois, sous la cloche d'une machine pneumatique, et avait perdu, pendant ce temps, 0,12 % d'azote ; la stabilité n'avait pas diminué.

3° Des échantillons de ballistite, en filaments minces, ont été enfermés, pendant deux années, dans des caissettes en laiton, vernies à l'intérieur ; la température y oscillait, suivant les saisons, entre — 6 et + 32° C. Au bout de ce temps, l'air des différentes caissettes était saturé de vapeurs nitreuses ; dans deux d'entre elles, le papier bleu de tournesol, légèrement mouillé, indiquait une réaction franchement acide.

4° Un disque de fulmi-coton pressé a été découpé en plusieurs fragments et ceux-ci, après avoir été fortement gélatinisés au moyen d'éther acétique, ont été placés, pendant huit mois, dans un récipient en verre bien clos. Il n'y avait point mise en liberté de vapeurs nitreuses réagissant sur le papier ioduré. Mais à l'intérieur de chacun de ces fragments, il était facile de constater, avec le papier de tournesol, une légère réaction acide, disparaissant de nouveau en exposant les petits morceaux brisés à l'action d'une température de 50°, dans une étuve, pendant 6 heures.

5° L'échantillon de nitroglycérine obtenue par Sobrero, pour la première fois, en 1847, produit qui, selon Guttmann, est le type d'un explosif bien préparé et très stable, est conservé, à la fabrique de dynamite d'Avigliano, dans un bocal, sous une couche d'eau. J'ai eu l'occasion de l'examiner et j'ai pu constater que l'eau surnageante avait une réaction légèrement acide. J'ai appris, depuis, que ce fait a été observé déjà antérieurement et que, pour ce motif, l'eau a été changée tous les cinq ou six ans (1).

6° Des échantillons de fulmi-coton et de ballistite, réduits en poudre ou triturés, ont été tenus, pendant plusieurs semaines, dans le vide, afin d'être purgés des traces de vapeurs nitreuses qui auraient pu prendre naissance par l'action mécanique de la pulvérisation ou de la trituration. Ils ont été alors exposés, pendant plusieurs heures, à l'air ambiant, et enfermés dans des récipients en verre bouchés à l'émeri : ils y dégageaient continuellement des vapeurs nitreuses.

7° Un échantillon de fulmi-coton, stabilisé, pendant sa préparation, par des lavages répétés à l'eau

(1) Voir, à ce sujet, Thomas, *Moniteur scientifique*, 1899, p. 372.

de fontaine, à l'exclusion de toute substance étrangère, a été bien desséché et soumis, dans un appareil à déplacement, à l'action de l'alcool absolu chaud. Cette opération avait pour but de le débarrasser complètement des produits solubles, jaune-brun, d'aspect résineux, provenant d'une saponification et capables d'altérer la stabilité. Le dissolvant en question entraînait aussi une petite quantité de substances inorganiques, dues peut-être à l'eau de lavage. Le dit échantillon, conservé, pendant un an, en milieu parfaitement sec, avait donné lieu à un dégagement de vapeurs nitreuses, et, soumis une seconde fois à l'action de l'alcool absolu chaud, il cédait encore, en petite quantité il est vrai, une nouvelle portion de substance jaune-brune que, un an auparavant, l'alcool ne parvenait plus à enlever.

Tous ces faits méritent d'être pris en considération et d'être examinés de plus près. S'il est vrai que, dans quelques cas, on peut admettre l'intervention de phénomènes de saponification (1), il n'est pas moins vrai, à mon avis, que ces phénomènes seuls ne suffisent pas pour expliquer la production de vapeurs nitreuses. Dans d'autres cas, et tout particulièrement au point de vue des faits exposés sous 1 et 7, je ne trouve d'autre explication que dans la décomposition lente de cette classe de composés nitrés.

Et, en effet, pourquoi n'admettrions-nous pas que la décomposition est due à la nature même du fulmi-coton, quand nous voyons qu'un échantillon de ce produit, sec, stabilisé seulement par des lavages à l'eau, donne naissance, au bont d'un certain temps, à des vapeurs nitreuses et cède à l'alcool des substances brunes ?

Pourquoi n'admettrions-nous pas cette manière de voir, d'autant plus que cet échantillon de fulmi-coton a été épuisé par l'alcool absolu chaud, débarrassé, en d'autres termes, de substances qui auraient pu provenir d'une décomposition partielle ou d'une saponification survenue pendant la préparation et les lavages répétés ?

Récemment Hoitsema (2) a constaté que l'on peut provoquer la décomposition complète du fulmi-coton, sans avoir d'explosion, en le chauffant, sous pression réduite, à 211°, en présence d'anhydride carbonique. Quoi d'étonnant alors, si cette décomposition, en bien moindre proportion, commence à se manifester déjà à la température ordinaire ? Or, le résidu de la décomposition complète obtenue par Hoitsema ressemble fortement au produit jaune-brun que l'alcool absolu enlève au fulmi-coton pur et sec.

En ce qui concerne la nitroglycérine, pourquoi ne pourrions-nous pas supposer qu'elle subit une décomposition spontanée très lente, du moment qu'elle émet, à l'état pur et sec, des traces des vapeurs nitreuses ? Pourquoi devrons nous attribuer, comme le croit Thomas, exclusivement à l'action saponifiante de l'eau, l'acidité qu'acquiert cette eau, au sein de laquelle l'explosif a été conservé ?

Pour peu que nous admettions ces considérations pour le fulmi-coton et la nitroglycérine, purs et secs, les faits observés avec la ballistite et les autres échantillons de fulmi-coton s'expliquent tout naturellement. Ici, il y a lieu d'admettre encore l'intervention plus ou moins forte de phénomènes de saponification, dus aux agents stabilisants actuellement employés et à l'eau.

Pour expliquer les causes des phénomènes de décomposition lente que l'on constate bien souvent, du moins dans leurs effets, avec les explosifs nitrés, on cherche toujours jusqu'ici à faire intervenir quelque action chimique qui intervient entre l'explosif même et les substances étrangères qui pourraient y exister, mais on ne pense que rarement, pour ne pas dire jamais, à la possibilité d'une décomposition spontanée. Actuellement, que des faits pour ainsi dire positifs ont été observés, il n'y a plus aucune raison qui s'oppose à considérer cette classe d'éthers nitriques, à équilibre moléculaire très instable, comme termes intermédiaires entre les composés résistant énergiquement, dans les conditions normales, à l'action des agents naturels et les composés dont nous n'avons aucun moyen de constater la décomposition. Viendront ensuite, dans l'ordre de leur stabilité, les corps qui se décomposent à vue d'œil et ceux qui, à peine formés, se décomposent immédiatement.

A mon avis, les lois naturelles mêmes viennent à l'appui de cette manière de voir, et, dès lors, il n'est pas téméraire d'admettre que ces corps subissent, dans les conditions ordinaires, une décomposition lente, mais progressive. Aussi les explosifs magasinés doivent-ils être fréquemment contrôlés, et il faut les mettre à l'abri de toute cause étrangère, si minime fût-elle, qui pourrait rompre l'équilibre. Il faut veiller avec soin à ce que les produits gazeux acides, provenant de la décomposition lente, ne s'accumulent pas autour de l'explosif. Ces magasins, surtout dans le cas des poudres sans fumée actuellement en usage, devront donc être fréquemment et périodiquement aérés.

Qu'il me soit permis maintenant de revenir aux essais de stabilité et de dire, comme suite à mon dernier mémoire (3), pourquoi, selon moi, l'essai recommandé par Thomas (4) ne peut être appliqué.

Tout d'abord, j'estime que des corps qui se décomposent facilement, bien que faiblement, et qui peuvent subir, sous l'action de facteurs étrangers, des modifications profondes dans leur édifice moléculaire, ne devraient pas être chauffés à une température supérieure à celle qu'ils peuvent atteindre dans les endroits où ils sont conservés. Pour démontrer ensuite que les températures élevées n'offrent aucune preuve, au point de vue de la manière dont se comportent les explosifs, je me bornerai à citer un exemple assez éloquent.

Si Thomas a eu l'occasion de faire, comme moi, des centaines de déterminations du point d'explosion des fulmi-cotons, il aura certainement pu observer bien souvent que les différents essais d'un seul et même échantillon, chauffés en même temps, au même bain, fournissent des vapeurs rouges à des températures variables ; quelquefois même, ils ne donnent lieu à aucun phénomène, du moins appréciable à l'œil.

Il aura pu voir aussi que l'explosion n'a pas lieu à la même température pour tous les essais, et que

(1) Thomas. — *Moniteur scientifique*, 1899, p. 143.
(2) *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1898, p. 567.
(3) Voir l'article précédent.
(4) *Moniteur scientifique*, 1899, p. 145.

parmi les essais qui ne fournissent point de vapeurs rouges, quelques-uns font néanmoins parfois explosion.

Or, en admettant, ce qui est tout naturel, que les mêmes phénomènes se manifestent avec l'essai recommandé par Thomas, comment peut-on se baser sur l'apparition de vapeurs rouges pour établir une échelle de stabilité, quand on n'est pas même certain d'obtenir les mêmes résultats aux différents essais d'un même échantillon, placés dans des conditions identiques ?

Quant à moi, j'ai eu à enregistrer des résultats tellement contradictoires que je n'ai pu en tirer aucune indication utile, et j'ai abandonné cette façon de procéder.

J'ai également essayé le procédé préconisé par Hoitsema [1] et basé sur la réaction de Kopp, déjà utilisée, du reste, par Guttmann [2]. La marche suivie par Hoitsema est réellement meilleure, mais les inconvénients résultant de l'emploi d'un réactif fortement acide subsistent ici aussi. Le courant gazeux pourrait entraîner des traces d'explosif — surtout dans le cas de nitroglycérine — qui, arrivant en contact avec l'acide, pourraient le décomposer et fausser ainsi les résultats. Du reste, avant de me prononcer définitivement, je compte continuer des recherches que je ferai connaître en temps utile.

Recherches expérimentales sur de nouvelles matières explosives et détonantes.

Par **M. U. Alvisi.**

(*Gazzetta chimica italiana*, 1899, tome II, p. 478.)

Dans cette notice, je passerai en revue quelques nouveaux explosifs à base de perchlorate d'ammonium que j'ai préparés, et je décrirai brièvement la fabrication industrielle du perchlorate.

Les *crémonites*, que j'ai appelées ainsi en l'honneur du Prof. Crémona, sont des mélanges de perchlorate d'ammonium et d'acide picrique ou de picrates, de trinitrocrésol ou de ses sels. Je ne m'occuperai ici que des mélanges d'acide picrique et de perchlorate d'ammonium. Les résultats que j'ai obtenus avec ces mélanges sont les suivants :

1° La cavité produite dans les cylindres de plomb a la forme d'une amphore.

2° Le mélange d'acide picrique et de perchlorate d'ammonium, conservé pendant plus d'un an, n'avait subi aucune altération.

3° Les mélanges qui avaient donné de bons résultats étaient composés de la manière suivante :

A. Acide picrique	2,30 parties
Perchlorate d'ammonium	2,35 »
B. Picrate d'ammonium	2,46 parties
Perchlorate d'ammonium.	2,35 »

4° De nombreuses expériences ont prouvé que les crémonites sont bien plus puissantes que l'acide picrique seul.

5° La différence entre la force de l'acide picrique et celle des crémonites est d'autant plus considérable que l'acide picrique employé est de qualité plus inférieure.

J'avais prévu, *a priori*, que des mélanges de perchlorate d'ammonium et de charbons fossiles donneraient lieu à des explosifs puissants et présentant des propriétés particulières.

Et effectivement il en est ainsi, comme j'ai pu m'assurer dans le cours de mes expériences. J'ai nommé les mélanges *Poudres au Cannel*, pour les distinguer des poudres ordinaires et rappeler qu'ils sont à base de perchlorate d'ammonium.

En ce qui concerne le charbon employé, le boghead d'Australie a donné de bons résultats ; mais les meilleurs résultats ont été obtenus avec le cannel de Scozia. Le mélange le plus favorable était composé de :

Caunel de Scozia . . . . . . , ...	12 parties
Perchlorate d'ammonium	60 »

Le mode de fabrication de cette poudre nouvelle est bien plus simple que celui de la poudre ordinaire. Le charbon finement pulvérisé est intimement mélangé avec le perchlorate d'ammonium en poudre, dans un appareil auquel on imprime un mouvement giratoire. La masse obtenue est légèrement humectée avec de l'eau contenant une petite quantité de gomme ; elle est alors comprimée, réduite en grains, comme la poudre de mine ordinaire, ou bien on en prépare des cylindres, des bougies, etc., d'un poids déterminé et possédant, au centre, une ouverture destinée à recevoir la matière détonante.

Dans le cas où la poudre doit servir à des travaux sous l'eau, on l'enduit d'un vernis imperméable.

Des échantillons de poudres au caunel, conservés pendant sept mois, ne présentaient aucune altération.

---

(1) *Loc. cit.*

(2) Le réactif employé par Hoitsema est plus acide que celui de Guttmann, soit 0,1 gr. de diphénylamine, 25 centimètres cubes H^2SO^4, 25 centimètres cubes H^2O, dilués d'un égal volume de glycérine. On en imprègne du coton de verre que l'on introduit dans un tube en U relié à un autre tube semblable, destiné à recevoir l'explosif. On chauffe lentement, pendant un quart d'heure, en faisant passer un courant très lent de CO^2, desséché sur H^2SO^4.

Quant à ses usages, ils sont les mêmes que ceux de la dynamite, sur laquelle elle a l'avantage d'une force plus grande.

Fabrication industrielle du perchlorate d'ammonium. — La préparation du perchlorate d'ammonium est essentiellement basée sur les deux faits suivants :

1° Transformation du chlorate de sodium en perchlorate par la chaleur.

2° Action du nitrate d'ammonium sur le perchlorate de sodium, en solution concentrée. On obtient un précipité constitué par de petits cristaux de perchlorate d'ammonium qu'il suffit de soumettre à l'action de l'essoreuse.

Bien avant moi, en 1871, Th. Schlœsing (1) avait eu l'idée de remplacer le chlorate de potassium par le sel sodique correspondant, pour préparer le perchlorate d'ammonium. Mais cet auteur n'avait nullement songé à utiliser cette substance pour en faire des matières explosives ; il ne l'avait préparé que dans le but d'en faire dériver l'acide perchlorique, réactif analytique, pour l'employer à la séparation du potassium d'avec le sodium. Mais, tandis que j'ai recours au nitrate d'ammonium, Schlœsing avait recommandé le chlorure.

Sur les explosifs de sûreté.

Par **M. O. Guttmann.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1900, page 106.)

Dans le fascicule de janvier 1900 des « Mitteilungen über Gegenstände des Artillerie und Geniewesens, le général Hess vient de publier un mémoire intitulé : « Sur la théorie des explosifs de sûreté. L'auteur y développe l'opinion que j'avais émise dans une communication faite à la séance du 31 janvier 1899 de la Société de chimie industrielle de Londres. Il a fait un certain nombre d'essais qui ont pleinement confirmé la justesse de ma manière de voir, à savoir que, de même que pour les fusils, il doit y avoir, pour chaque coup de canon, une certaine charge par unité de surface, et que l'influence exercée sur la distance à laquelle les gaz peuvent être projetés et sur la chaleur produite par cette projection doit être en raison directe de la charge par unité de surface.

Qu'on me permette d'ajouter ici quelques notes additionnelles. Qu'un explosif soit déchargé d'une chambre dans une mine, ou d'une arme à feu dans une galerie à essais, il y a toujours émission d'une colonne de gaz de combustion qui, suivant la plus ou moins grande rapidité, est projetée à une distance plus ou moins longue dans l'atmosphère gazeuse ambiante. Celle-ci se comporte d'abord comme un corps solide. On sait, en effet, qu'en déterminant l'explosion d'une cartouche de dynamite à l'air libre, l'atmosphère environnante agit comme une enveloppe solide, et la résistance de l'air est d'autant plus forte que l'explosif est plus violent. C'est exactement de la même manière que les gaz de la combustion d'une charge sont lancés à travers l'atmosphère d'une galerie, et que la colonne de gaz se dilatera, peu à peu, et se mélangera, après avoir surmonté toute résistance. La colonne de gaz produira de la chaleur qui finira par provoquer l'inflammation des gaz qui constituent l'atmosphère d'une mine, et cette chaleur n'est pas seulement déterminée par la compression de l'atmosphère, mais aussi par la friction.

Des poids égaux d'un explosif doivent produire une pression proportionnelle à la surface de la chambre, et si celle-ci est pourvue d'obstacles, un ou deux cas peuvent se présenter. Ou bien l'obstacle est rencontré aussitôt que la charge sort de l'arme, alors il n'y aura pas de colonne de gaz compacte, et, par conséquent, le travail par unité de surface ne sera pas bien grand. Ou bien l'obstacle sera emporté, comme un corps solide, et alors il agira de concert avec la colonne de gaz et pourra même devenir incandescent.

Cette théorie est à même d'expliquer aisément différents phénomènes, tels que l'apparition de la flamme, à une distance de plusieurs mètres de la bouche du canon, l'influence d'obstacles placés sur le parcours de l'explosif, etc.

Lorsque cette théorie de l'inflammabilité de mélanges gazeux sera complètement expliquée par des expériences décisives, elle exercera une influence considérable sur la manière dont on procède actuellement à l'essai des explosifs. Elle jetera une lumière nouvelle sur les accidents qui se produisent dans les mines, et aidera à résoudre le problème de la composition des explosifs de sûreté, dans le but d'empêcher ces accidents.

---

(1) Comptes rendus, tome 73, page 1371.

COMBUSTIBLES. — ECLAIRAGE

Le four à récupération et ses sous-produits

Par **M. J. D. Pennock.**

(*The Journ. of the Amer. Chem. Soc.; Industries and Iron*, XXVII, n° 1388.)

Il y a déjà quinze ans que le four à récupération est utilisé à la production du coke métallurgique. Le four actuel, que l'on peut considérer comme presque parfait, est le résultat des perfectionnements graduels subis par les anciens appareils. Il existe deux modèles de four à récupération ; l'un, dans lequel les carneaux de chauffe sont horizontaux, et dont l'appareil Smet-Solvay est le type ; l'autre, dont les carneaux de chauffe sont verticaux, et qui est représenté par l'appareil Otto-Hoffman.

Les premiers fours Semet-Solvay, au nombre de six, furent construits à Mons, en 1882. Après une marche de deux ans, le système fut déclaré très satisfaisant, et le nombre de ces appareils se développa d'année en année. A la fin de 1897, on en comptait plus de 1 300 en marche. Les premiers qui firent leur apparition aux Etats-Unis furent construits à Syracuse en 1892. Ils étaient primitivement au nombre de douze, et sont maintenant au nombre de vingt-cinq. Tous ces appareils fonctionnent régulièrement et sans arrêt depuis cette époque, et ils n'ont exigé jusqu'ici que des réparations insignifiantes. Il existe, en outre, cinquante fours Smet-Solvay à Dunbar (Pensylvanie), vingt-cinq à Sharon (Pensylvanie), cent-vingt à Ensley (Alabama), soixante à Wheeling (Virginie), dix à Halifax et sept à Boston. En Europe, ces appareils se sont répandus en Allemagne, en France, et surtout en Belgique, où ils se prêtent très bien au traitement des charbons pauvres en matières volatiles.

Description et fonctionnement d'un four a récupération

Le four Smet-Solvay se compose essentiellement d'une chambre mesurant 2 mètres de haut, 25 à 50 centimètres de large et 9 mètres de long, dont les deux parois latérales sont formées chacune par la superposition de trois lignes de briques creuses placées horizontalement. Chaque brique mesure 90 centimètres de longueur. Placées bout à bout, elles forment une conduite à travers laquelle circule le gaz provenant de la distillation et dans laquelle il se mélange avec l'air nécessaire à sa combustion. Comme je l'ai dit plus haut, il existe, sur chaque paroi latérale du four, trois de ces conduites superposées. Le gaz qui y brûle a été, au préalable, débarrassé des matières utiles qu'il renferme.

Le gaz arrive à l'extrémité de la conduite supérieure et de la conduite intermédiaire, en même temps qu'une quantité convenable d'air préalablement chauffé au moyen des gaz perdus qui vont à la cheminée. A une extrémité de chaque conduite est aménagé un carneau qui permet aux gaz de descendre et de passer dans la conduite inférieure, où ils circulent, par conséquent, en sens inverse. Finalement, ces gaz se dirigent vers une cheminée d'appel, par l'intermédiaire d'une conduite située au-dessous du four et longeant une conduite parallèle, dans laquelle circule, en sens inverse, l'air froid destiné à la combustion. Cet air se trouve ainsi chauffé à 200-300° C. Le courant d'air et le courant de gaz sont réglés avec la plus grande précision, de manière à réaliser une combustion complète, et à produire dans le four une température qui varie à volonté de 900 à 1 400° C.

Les gaz perdus, dont la température est encore de 700 à 800° C., circulent sous les générateurs de la cokerie, et fournissent ainsi toute la vapeur nécessaire à l'alimentation des machines ainsi qu'à la distillation de l'ammoniaque. Des chaudières, les gaz passent enfin à la cheminée, qu'ils quittent à la température de 250° C. environ.

Le charbon, après broyage, est élevé au moyen de bennes au-dessus des fours. En faisant manœuvrer la trappe de la benne, le charbon tombe dans des wagonnets qui circulent sur le toit des fours et sont amenés jusqu'aux orifices de chargement. La charge d'un wagonnet est d'environ 1 300 kilogrammes. On en charge simultanément trois par four, chaque four étant muni de trois orifices de chargement. La charge totale d'un four est donc d'environ 4 tonnes. Le temps nécessaire au défournage et à l'introduction d'une nouvelle charge est d'environ 15 minutes.

La charge étant faite, on l'égalise au moyen de ringards que l'on manœuvre à travers les portes de chargement. On ferme ensuite ces portes et on les lute au moyen d'argile.

Le temps nécessaire à la carbonisation varie suivant la qualité du charbon et les dimensions du four. Le charbon de Pocahontas, par exemple, qui renferme 19 $^0/_0$ de matières volatiles, exige 20 heures dans un four Smet-Solvay, tandis que le charbon de Connesllville, qui renferme 32 $^0/_0$ de matières volatiles, exige 24 heures dans le même four. Si le four a 50 centimètres de largeur, cette durée peut même aller jusqu'à 30 heures.

On a reconnu, d'autre part, que deux charbons contenant la même proportion de matières volatiles peuvent exiger des temps différents pour leur transformation en coke. Bien que la proportion de matière volatile soit la même, cette matière volatile est, en effet, composée de différentes proportions d'oxygène, d'hydrogène et de carbone, et, en raison même de cette différence, le gaz est expulsé avec plus ou moins de difficulté.

La caractéristique du four Smet-Solvay est que les parois latérales, formées, comme je l'ai dit, par la superposition de briques creuses, sont indépendantes des parois avant et arrière. Celles-ci sont en briques pleines. Elles portent la masse de la construction en maçonnerie, et c'est sur elles que roulent les wagonnets. Les parois latérales, dont la solidité est évidemment beaucoup moindre, ne supportent donc aucun effort notable, qui aurait pour effet de les ébranler et de déterminer des fuites. Ces parois latérales peuvent donc être construites assez minces, ce qui facilite la transmission de la chaleur de l'intérieur des carneaux de combustion à l'intérieur de la masse de charbon, tandis que les parois

avant et arrière, qui sont au contraire très épaisses, servent de volants de chaleur, et empêchent le four de se refroidir d'une façon exagérée pendant l'opération du défournage.

Le gaz quitte le four à la pression atmosphérique ou à une pression légèrement inférieure. Il est envoyé, au moyen d'un aspirateur, dans un appareil de condensation analogue à ceux dont on fait usage dans les usines à gaz. Il y est partiellement refroidi et y abandonne les poussières entraînées mécaniquement.

De ce premier appareil le gaz passe dans un condenseur à eau, où il est refroidi à 30° C. Du condenseur, le gaz est aspiré dans un scrubber où sont retenues les dernières traces d'ammoniaque et de goudron. Le gaz est alors divisé en deux portions, dont l'une sert au chauffage des fours de distillation, et l'autre est utilisée à tels usages qu'il convient (chauffage des générateurs, éclairage, etc.).

Lorsque la distillation d'un four est achevée, on ferme la communication avec le condenseur, on soulève ou fait glisser latéralement la porte de déchargement, et l'on fait manœuvrer le bouclier qui chasse devant lui la charge de coke incandescent. Celui-ci tombe sur une sorte de claie inclinée, formée de rails disposés parallèlement, et, dans sa descente, il rencontre une pluie d'eau froide qui l'éteint. Le coke ainsi obtenu renferme 1,5 à 2,5 % d'eau.

Contrôle de la température des carneaux de chauffe. — En réglant convenablement l'arrivée du gaz et l'arrivée de l'air dans les carneaux de chauffe, on peut réaliser à volonté, et d'une manière très exacte, toute température comprise entre 900 et 1 400° C. La température des carneaux est déterminée au moyen du pyromètre de Le Chatelier ou du pyromètre de Callander et Griffiths. On emploie également avec succès le pyromètre optique de Mesuré et Nouell, qui s'adapte très bien à la conduite des fours à coke. En général, les températures choisies sont les suivantes :

Carneau supérieur	800°- 900°C
Carneau moyen	1150°-1250°C
Carneau inférieur	1050°-1150°C

Comparaison du four a récupération avec les anciens fours

En raison même des différences considérables qui existent dans la fabrication du coke au four à récupération et au four ancien modèle, il est naturel de supposer que les produits obtenus dans les deux appareils ne présentent ni le même aspect, ni les mêmes caractères physiques. La chaleur emmagasinée dans les parois du four à récupération se transmet immédiatement au charbon, à l'instant même où on le charge, et la distillation procède horizontalement des parois au centre, le charbon du centre de la charge n'atteignant une température élevée que dans la dernière période de l'opération. Comme résultat de ce chauffage graduel des parois au centre, et par suite du gonflement et de l'expansion de la masse sous l'effet de la chaleur, le coke se trouve légèrement comprimé, au début, contre les parois, en sorte que, sur une épaisseur d'environ 2 centimètres et demi, le coke présente une grande densité et une faible porosité, tandis que celui du centre est plus ou moins spongieux, et présente une structure cellulaire. Enfin, la portion intermédiaire présente elle-même des propriétés intermédiaires. Il y a toujours un retrait à la carbonisation, ce qui permet au bouclier de déplacer aisément la charge ; d'autre part, la masse incandescente se sépare toujours verticalement dans la région du centre. L'épaisseur de coke, de chaque côté de ce plan de séparation, varie entre 16 et 19 centimètres, dont 3 centimètres et demi pour la partie extra-dense, et 2 centimètres et demi pour la partie spongieuse du centre.

L'espace cellulaire total du coke de four à récupération est pratiquement le même que dans celui de l'ancien four.

Le tableau suivant indique l'espace cellulaire, la densité, etc., de cokes préparés, avec un même charbon de Connellsville, respectivement dans un four Smet-Solvay et un ancien four ordinaire.

	Grammes dans un pouce cube		Livres dans un pied cube		Pourcentage en volume		Densité vraie
	sec	humide	sec	humide	coke	cellules	
	Coke de Connelsville. — Four Smet-Solvay.						
Partie externe	14,39	23,27	52,47	88,64	52,47	47,53	1,87
»	18,57	25,32	70,71	96,31	59,85	40,15	1,84
Moyennes	16,48	24,29	61,59	92,47	56,16	43,84	1,85
Partie centrale	12,55	20,81	46,17	79,24	45,88	54,72	1,79
»	15,02	23,09	57,19	87,90	50,47	49,57	1,83
»	15,95	25,27	60,85	97,01	47,09	52,91	1,88
»	15,18	24,87	57,81	94,66	45,31	54,69	1,89
»	14.97	23,32	57,00	88,78	49,30	50,70	1,84
Moyennes	14,92	23,47	55,8	89,51	47,61	52,39	1,84
	Coke de Connelsville. — Ancien four.						
N° 1	11,93	21,18	45,41	80,61	42,57	57,49	1,74
N° 2	14,00	24,16	53,30	91,98	43,39	56.61	1,80
N° 3	15,07	24,61	57,37	93,70	45.82	54,18	1,80
	13,66	23,31	52,02	88 72	43,92	56,09	1,78

On remarquera que les échantillons prélevés dans la partie de la charge en contact avec la paroi du four renferment une moins forte proportion de cellules et présentent une plus grande densité que les échantillons prélevés dans toute autre portion de la charge.

Alors que, dans le four à récupération, la distillation procède horizontalement des parois au centre, dans l'ancien four, elle commence à la partie supérieure et procède verticalement.

Expériences de Sir Lowthian Bell. — Lorsque les premiers fours à récupération furent introduits en Angleterre, Sir Lowthian Bell affirma, d'après ses expériences, que le nouveau coke ne pouvait être utilisé au haut-fourneau. En raison de la nature spéciale du coke, l'acide carbonique se dirigeant vers le gueulard se transformait, d'après Bell, en oxyde de carbone, ce qui diminuait d'autant la quantité de carbone destinée à atteindre la partie basse du fourneau, où il doit jouer son rôle utile. Il est certain que les expériences de Bell indiquèrent la transformation d'une quantité très considérable d'acide carbonique en oxyde de carbone, lorsqu'on faisait passer de l'acide carbonique chaud sur du coke de récupérateur renfermé dans un tube en verre. Le coke employé par Bell était préparé au four Simon Carvé, et il ne ressemblait certainement en rien au coke Solvay, car nous avons répété un grand nombre de fois les mêmes expériences en employant du coke de Connellsville, et, comme terme de comparaison, nous avons essayé parallèlement un coke provenant également de charbon de Connellsville, mais préparé dans un four de l'ancien système. Voici, au surplus, quelques détails sur ces expériences.

On a placé dans un tube à combustion 10 grammes de coke réduit en poudre, et le tube, placé dans un fourneau, a été chauffé au rouge pendant 1 heure. Pendant cette période, on a fait passer à travers le tube 5 litres d'acide carbonique sec sur le coke incandescent. A la fin de l'expérience, le coke a été pesé de nouveau avec soin, et l'on a ainsi déterminé la perte. Les résultats ont été les suivants :

	Perte en carbone p. 100
Coke Solvay	
Expérience n° 1	0,55
» n° 2	0,35
Moyenne	0,45
Coke d'ancien four	
Expérience n° 3	0,46
» n° 4	0,49
Moyenne	0,47

On voit donc qu'en ce qui concerne l'action de l'acide carbonique chaud, les deux cokes sont identiques.

On a également fait des essais avec des cokes préparés au moyen de mélanges de charbons de Buffalo, Rochester et Pittsburg. Les résultats ci-dessous indiquent que la production d'oxyde de carbone est moindre avec le coke de récupérateur qu'avec le coke d'ancien four.

	Poids employé (grammes)	Température (degrés C)	Durée (heures)	Volume CO^2 (cent. cubes)	CO obtenu (cent. cubes)	CO pour 1 000 gr. de coke (cent. cubes)
Coke d'ancien four	13	900	4	3 400	15,66	1 205
Coke de récupérateur	13	900	4	3 400	14,78	1 137
Coke d'ancien four	25	900	4	3 500	29,0	1 160
Coke de récupérateur	25	900	4	3 500	24,0	960

Un lot de 1 000 tonnes de coke de récupérateur, préparé au four Smet-Solvay au moyen de charbon de Connellsville, a été expédié de Syracuse, en 1895, pour être essayé aux hauts-fourneaux de Buffalo. Cet essai, conduit par M. John Fulton, a montré que les résultats obtenus étaient aussi satisfaisants qu'avec l'ancien coke de Connelsville.

Le haut-fourneau de Dunbar (Pensylvanie) a consommé, depuis trois ans, 160 tonnes de coke de récupérateur par jour ; le fourneau de Sharon en a consommé 80 tonnes. En 1898, les hauts-fourneaux d'Ensley en ont brûlé journellement 360 tonnes, et ceux de Wheeling ont été alimentés avec un coke de récupérateur produit sur place. On voit donc que la substitution du coke de récupérateur au coke d'ancien four n'est plus dans la phase d'expérience.

Comme coke de fonderie, le coke de récupérateur est très recherché par l'industrie, qui consent à le payer 1 fr. 25 de plus par tonne que le coke ordinaire. En Angleterre, l'écart de prix va même jusqu'à 3 fr. 75.

Le four à récupération fournit un coke plus pur. — Le rendement théorique, au point de vue du coke, est le poids de coke fourni par 100 parties de charbon, lorsqu'on chasse les matières volatiles sans brûler trace de carbone fixe.

Dans les anciens fours, le rendement en coke est inférieur de 5 à 20 $^0/_0$ au rendement théorique. Avec les fours Smet-Solvay, d'après un grand nombre d'expériences faites par moi, le rendement en coke est supérieur au rendement théorique de 5 à 10 $^0/_0$ suivant les charbons. Cette anomalie n'est qu'apparente et tient à ce que, l'air n'étant pas admis dans le four à récupération, non seulement le carbone fixe ne brûle pas, mais la dissociation des gaz carburés détermine une séparation de carbone qui vient s'ajouter au carbone fixe.

Les chiffres du tableau suivant indiquent la différence de marche dans la carbonisation pour les deux cas.

	Syracuse Buffalo Rochester Pittsburg	Dunbar Connellsville	Sharon Washington	Ensley (Alabama)	Wheeling Connelsville	Total
Poids de charbon cokifié par jour	112	224	112	540	270	1258
Rendement en coke $^0/_0$ par jour	72	73	72	73	73	
Poids de coke par jour (tonnes)	80,6	163,5	80,6	394,2	197,2	916
Rendement en coke du même charbon dans les anciens fours	65	66	65	60	66	
Poids de coke obtenu dans les anciens fours	72,8	147,8	72,8	324	178,2	795,6
Augmentation $^0/_0$ du rendement par l'emploi du four à récupération	10,7	10,6	10,7	28,6	10,6	

D'autres essais, faits sur des charbons d'un emploi courant, ont donné les résultats suivants :

	Ancien four	Four à récupération	Gain $^0/_0$
Pocahontas	62	83	33
Morris Run	60	80	33

On voit donc que l'emploi du four à récupération réduit la proportion d'impuretés (soufre, phosphore, cendres, etc.), puisqu'il augmente la proportion de carbone fixe.

Le charbon renferme du soufre sous trois formes : à l'état de pyrite FeS^2, sous forme de combinaisons avec le carbone (dérivés sulfurés d'hydrocarbures) et sous forme de sulfate de chaux.

Au four à récupération le soufre organique est chassé à la distillation. Le coke final ne renferme plus que la moitié du soufre de pyrite et la totalité du soufre de sulfate de chaux. Au total, la proportion de soufre restant dans le coke est inférieure à celle que renfermait le charbon primitif.

Je donne ci-dessous quelques déterminations de soufre dans différents charbons traités à Syracuse, les dosages de soufre dans les cokes correspondants et la proportion de matières volatiles contenues dans le charbon initial.

	Soufre $^0/_0$								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Soufre dans le charbon	1,95	0,73	1,62	0,67	1,25	0,90	2,8	3,8	1,7
» » coke obtenu	1,71	0,68	1,44	0,66	0,94	0,90	2,7	2,7	1,5
Matières volatiles dans le charbon	38,2	23,7	27,3	25,4	31,8	37,8	40,1	40,4	29,6
Soufre dans le coke, en supposant l'élimination nulle	3,15	0,96	2,23	0,90	1,83	1,59	4,67	6,38	2,41
Soufre éliminé ($^0/_0$ de la teneur totale)	44,32	28,95	35,36	26,53	48,67	43,54	42,25	57,66	37,85

Matières volatiles dans le coke de récupérateur. — La proportion de matières volatiles dans le coke de récupérateur est aussi faible, parfois même plus faible que dans le coke d'ancien four. En passant, qu'il me soit permis de faire remarquer que la méthode ordinaire, imaginée par Blair, pour la détermination des matières volatiles dans le coke, donne des résultats légèrement trop forts, ce qui est dû à la combustion d'une petite quantité de carbone fixe. Pour éviter entièrement l'oxydation du carbone lorsqu'on chauffe l'échantillon sur un chalumeau à gaz pendant 3 minutes et demie, il faut faire passer dans le creuset un courant d'hydrogène ou d'azote, de manière à maintenir le coke dans une atmosphère neutre pendant toute la durée du chauffage. Dans ces conditions, un coke accusera, par exemple, 1,25 $^0/_0$ de matières volatiles, alors qu'il en aurait accusé 2,25 $^0/_0$ par la méthode ordinaire.

L'appareil employé pour déterminer les matières volatiles consiste en un petit creuset de platine muni d'un couvercle s'appliquant exactement sur les bords. Le couvercle porte deux orifices, dont l'un livre passage à un tube descendant jusqu'au fond, et l'autre permet aux gaz de s'échapper. On introduit dans le creuset environ 10 grammes de coke finement pulvérisé, on place le couvercle, et l'on fait passer un courant d'hydrogène ou d'azote sec, à raison de deux bulles par seconde. On glisse alors sous le creuset un chalumeau à gaz, et l'on chauffe pendant 3 minutes et demie.

Sous-produits de la distillation

Les sous-produits fournis par la distillation avec récupérateur comprennent : le goudron, l'ammoniaque et le gaz. Ce dernier peut fournir à son tour de la benzine et des cyanures. Tous ces sous-produits varient, au point de vue de la qualité et de la quantité, suivant la composition du charbon, et ils sont plus ou moins affectés par la température à laquelle on conduit le four.

D'une façon générale, la quantité de goudron et d'ammoniaque obtenue est en proportion directe de la teneur en matières volatiles du charbon mis en œuvre. 1 tonne de charbon à 17 % de matières volatiles fournira 13,5 liv. d'ammoniaque (calculée en sulfate) et 30 livres de goudron, alors qu'un charbon à 37 % de matières volatiles donnera 27 livres de sulfate d'ammoniaque et 110 livres de goudron.

Je ne parle pas des houilles sèches de l'ouest des Etats-Unis, qui ne renferment que peu de matières bitumineuses, se carbonisent mal, et donnent un très faible rendement en sous-produits, mais seulement des houilles que l'on trouve dans les régions bitumineuses ou semi-bitumineuses de la Pensylvanie, de la Virginie, du Tennessee, de l'Alabama et de la Nouvelle-Ecosse.

D'après les nombreuses analyses que j'ai faites sur tous les charbons essayés dans les fours à récupérateur, je puis conclure que ceux qui renferment la plus forte proportion d'hydrogène en excédent sur la quantité nécessaire pour saturer l'oxygène du charbon) sont aussi ceux qui fournissent les meilleurs cokes et fournissent la plus forte proportion de sous-produits. En d'autres termes, un charbon à forte teneur en oxygène ne donnera pas de bon coke, et ne fournira qu'un faible rendement en goudron et ammoniaque. Si l'analyse donne 5 à 10 % d'eau de constitution, ce qui correspond au caractère des lignites, le rendement en sous-produits sera faible et le coke sera de mauvaise qualité.

Ammoniaque. — Bien que l'ammoniaque soit formée aux dépens de l'azote du charbon, et bien que les charbons les plus riches en azote soient aussi ceux qui fournissent le plus d'ammoniaque, le rendement est cependant influencé par la proportion d'hydrogène en excès sur la quantité nécessaire à la saturation de l'oxygène.

Les charbons à coke contiennent d'une manière assez uniforme, de 1,30 à 1,60 % d'azote, alors que le rendement en sulfate d'ammoniaque varie de 13,5 à 27 livres par tonne, soit du simple au double. On voit donc que le rendement en ammoniaque n'est pas exactement proportionnel à la teneur en azote. On constatera également que ce rendement ne représente qu'une faible fraction du rendement théorique, calculé d'après la teneur en azote.

Un charbon à 1,30 % d'azote devrait fournir théoriquement 122,5 livres de sulfate d'ammoniaque; un charbon à 1,60 % d'azote devrait en fournir 150,8 livres par tonne. Ainsi, dans le premier cas, on récupère 11 % de l'azote total sous forme d'ammoniaque, et, dans le second cas, 18 %.

En distillant le charbon dans une cornue à gaz, William Foster a établi le bilan de l'azote de la façon suivante :

	p. 100
Azote du charbon dégagé à l'état d'ammoniaque	14,50
» » de cyanagène.	1.56
Azote dans le gaz (à l'état d'azote élémentaire).	35,26
Azote restant dans le coke	48,68
	100,00

L'addition de 2 % de chaux à la charge augmente le rendement en ammoniaque de 10 %. Mais cette addition n'est praticable qu'avec un charbon très pauvre en cendres.

La proportion d'azote restant dans le coke varie suivant les charbons. Certains charbons à très faible teneur en azote donnent parfois des cokes très riches en azote. A ce point de vue, on consultera avec intérêt le tableau ci-dessous.

	Azote p. 100			
	I	II	III	IV
Azote dans le charbon	1,52	1,60	1,39	1,30
Azote dans le coke	0,553	0,354	0,749	0,530
Matières volatiles dans le charbon	36,46	31,88	23,72	21,99
Azote dans le coke, s'il ne s'en dégageait pas à la distillation	2,392	2,349	1,822	1,663
Azote dégagé à l'état de Az, AzH^3 et CAz	76,88	84,51	58,88	68,13
Azote du charbon récupéré à l'état d'ammoniaque	19,26	13,88	15,02	11,43
Azote dégagé, récupéré à l'état d'ammoniaque	25,02	16,39	25,51	16,78
Ammoniaque (calculée en sulfate) récupérée de 1 tonne de charbon (en livres de 453 grammes)	25,36	20,93	19,67	14,00

Pour déterminer à quel instant de la carbonisation l'ammoniaque se dégage du four, on a prélevé, à différents intervalles, un volume mesuré de gaz, que l'on a fait passer dans un laveur rempli d'une solution titrée d'acide sulfurique. On a ainsi prélevé huit échantillons pendant les 24 heures qu'a duré l'opération, et l'on a constaté que le dégagement d'ammoniaque s'effectuait de la façon suivante. Les chiffres ci-dessous se rapportent à 1 tonne du charbon essayé.

	Ammoniaque (en livres)		Ammoniaque (en livres)
Au bout de 1 heure	16,2	Au bout de 13 heures	17,5
» 4 »	21,1	» 16 »	13,9
» 7 »	19,8	» 19 »	8,5
» 10 »	22,5	» 22 »	1,7

L'ammoniaque est recueillie en partie dans le barillet et en partie dans le condenseur ; enfin les dernières traces sont absorbées dans le scrubber. La liqueur recueillie dans ces divers appareils est évidemment très pauvre en ammoniaque et doit être distillée en présence de chaux pour mettre en liberté l'ammoniaque existant sous forme de combinaison fixe. Les liqueurs faibles contiennent, en effet, l'ammoniaque à la fois sous forme d'ammoniaque libre et sous forme d'ammoniaque combinée (carbonate, sulfate, sulfure et chlorure). Leur composition est la suivante :

	Ammoniaque libre	Ammoniaque combinée
Barillet	1,18 gr. par litre	7,14 gr. par litre
Condenseur	8,20 »	2,10 »
Scrubber	10,50 »	0,90 »

Par distillation on obtient une liqueur ammoniacale brute titrant 17 à 20 % d'ammoniaque. Le soufre et l'acide carbonique existant dans la liqueur primitive se retrouvent naturellement dans la liqueur concentrée. La composition de celle-ci est la suivante :

Ammoniaque	17 à 20 %
Acide carbonique	75 à 80 gr. par litre
Hydrogène sulfuré	30 à 35 »

La proportion de sulfure d'ammonium dépend évidemment de la teneur en soufre du charbon. Le gaz qui sort du four renferme toujours un fort excédent d'acide carbonique sur la teneur en ammoniaque ; il se forme donc une grande quantité de carbonate d'ammoniaque.

Parmi les principales impuretés de la liqueur brute, il faut ensuite citer le cyanure d'ammonium, dont la proportion est souvent suffisante pour rendre sa récupération profitable Mais la majeure partie du cyanogène s'échappe avec le gaz et sa récupération ne peut être effectuée qu'en traitant le gaz à la sortie du scrubber.

Au lieu d'obtenir la liqueur brute dont je viens de parler, on peut conduire la distillation de manière à éliminer l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré, et à obtenir ainsi un liquide parfaitement incolore, titrant 20 % d'ammoniaque et que l'on désigne dans le commerce sous le nom d'*eau ammoniacale*. Le tableau ci-dessous donne le rapport entre le degré Baumé et la teneur en ammoniaque de l'eau ammoniacale.

Eau ammoniacale

Table adoptée par la *National Ammonia Company*		Table de G. Gerhardt		Table adoptée par la *National Ammonia Company*		Table de G. Gerhardt	
Densité à 60° F	Degrés Baumé	Ammoniaque p. 100	Facteur	Densité à 60° F	Degrés Baumé	Ammoniaque p. 100	Facteur
1,0000	10	0,0	0,0000	0,9281	21	19,25	0,6637
0,9930	11	1,6	0,055168	0,9221	22	21,12	0,7282
0,9864	12	3,3	0,1138	0,9191	22,5	22,07	0,76097
0,9793	13	5,05	0,1741	0,9161	23	23,03	0,7941
0,9726	14	6,80	0,23445	0,9132	23,5	24,00	0,8175
0,9660	15	8,33	0,2872	0,9102	24	25,00	0,8620
0,9594	16	10,17	0,35066	0,9073	24	25,98	0,8958
0,9530	17	11,88	0,4096	0,9045	25	26,98	0,9303
0,9467	18	13,88	0,47858	0,9016	25,5	27,60	0,9516
0,9400	19	15,63	0,5389	0,8986	26	29,00	1,0000
0,9342	20	16,42	0,6006	0,8959	26,5	29,69	1,0237

Pour satisfaire aux demandes des fabricants d'engrais, le gaz sortant de la colonne à distiller peut être recueilli dans de l'acide sulfurique à 60° contenu dans un bac doublé en plomb et appelé *saturateur*. On obtient ainsi le sulfate d'ammoniaque directement sous forme de cristaux. La teinte du sulfate d'ammoniaque commercial est généralement grise. et parfois bleue. Le sulfate bleu se vend moins cher que le gris. La teinte bleue est due à la présence de bleu de Prusse formé aux dépens du cyanure d'ammonium que renferme la liqueur faible. Par un traitement spécial de cette liqueur avant la distillation, on peut obtenir du premier coup un sulfate d'ammoniaque de teinte grisâtre.

Goudron. — Comme je l'ai indiqué plus haut, la quantité de goudron récupéré varie de 30 à 110 livres par tonne de charbon, suivant la composition de celui-ci. Le goudron, de même que l'ammoniaque, est séparé du gaz dans le barillet, le condenseur et le scrubber.

La qualité du goudron récupéré des fours à coke varie considérablement. La quantité indiquée ci-dessus dépend de la composition du charbon, de la température des fours et de la pression du gaz entre le four et le barillet. Les mêmes causes influent sur la qualité du goudron. Il faut ajouter que des charbons, identiques au point de vue de leur composition centésimale, fournissent parfois des goudrons de composition absolument différente. Il est difficile d'en indiquer la raison. Cette anomalie est probablement due aux conditions de la distillation, qui ne sont jamais absolument identiques. Enfin, il faut tenir compte de ce fait, que l'analyse immédiate ne donne pas la composition réelle du charbon. Le rapport du carbone à l'hydrogène dans les matières volatiles peut varier. Un charbon, dans lequel l'hydrogène est en forte proportion par rapport au carbone dans les matières volatiles produit un goudron renfermant beaucoup de naphtaline. D'autre part, la proportion de naphtaline dans un goudron provenant d'une houille pauvre en hydrogène est toujours très faible. Je citerai l'exemple de deux ins-

tallations qui fonctionnent sous mon contrôle : dans l'une, le goudron obtenu est si chargé de naphtaline que les premières portions distillées (jusqu'à la température de 100° C.) se solidifient ; dans l'autre, au contraire, le goudron obtenu ne renferme que des traces de naphtaline.

Voici quelle est la composition des deux charbons et des goudrons qu'ils fournissent respectivement :

Charbons

	A	B
Matières volatiles	34,20 %	32,68 %
Carbone fixe	57,15 »	59,40 »
Cendres	8,65 »	7,92 »
Soufre	0,93 »	1,19 »

Goudrons

	A	B	I	II
Densité	1,163	0,203	1,205	1,231
Eau	2,40 %	2,70 %	1,40 %	1,10 %
Huile légère	4,60 »	2,03 »	3,12 »	1,63 »
» créosotée	1,26 »	0,50 »	0,29 »	0,34 »
» lourde	22,81 »	16,40 »	25,09 »	19,23 »
Naphtaline	6,6 »	traces	0,20 »	1,72 »
Anthracène	0,6 »	»	0,19 »	0,24 »
Brai mou	68,80 »	70,50 »	67,40 »	74,14 »

Les goudrons A et B montrent quelle différence peut exister entre les goudrons obtenus au moyen de charbons de composition très analogue. Les analyses I et II sont relatives à deux goudrons d'usines à gaz, qui diffèrent également d'une façon assez sensible, mais qui, l'un et l'autre, sont beaucoup plus denses et renferment moins d'huiles légères, ce qui les rend moins propres à la fabrication de la benzine et des papiers goudronnés.

Les analyses ci-dessus ont été faites d'après une méthode dont les résultats permettent au distillateur de goudron de juger assez bien de la valeur des produits qu'il obtient. Un distillateur de goudron a surtout besoin de savoir ce qu'un goudron est susceptible de donner en huiles légères, naphtaline, huiles lourdes et brai. Je ne parle pas de l'anthracène, dont on ne trouve pas encore l'écoulement aux Etats-Unis.

La plupart des méthodes classiques donnent des résultats trop faibles en ce qui concerne le brai. Quant au brai sec, il n'existe pas de marché de ce produit dans le nouveau continent. Pour produire un goudron vendable, il faut arrêter la distillation à 355-360° C.

Voici maintenant la méthode qui permet le mieux d'apprécier la valeur commerciale d'un goudron.

Tout d'abord, il ne faut jamais opérer sur moins d'un gallon de goudron (environ 4 litres 1/2).

On pèse 10 livres de goudron et on détermine la densité.

Pour la distillation, le thermomètre doit être placé à 1 centimètre au-dessus de la surface du liquide.

On garde le goudron pendant 12 heures à la température de 50° C. L'eau vient à la surface. On la recueille et on en mesure le volume. On doit en tenir compte dans l'analyse du goudron.

Le goudron, débarrassé de l'eau, est placé dans un alambic en cuivre d'une capacité de 2 gallons. On procède à la distillation en allant d'abord très lentement, de manière à recueillir le liquide condensé goutte à goutte. On prépare un verre plein d'eau pure, dans laquelle on laisse tomber une goutte du liquide condensé lorsque les huiles légères commencent à passer. Lorsque la goutte tombe au fond du verre, c'est que l'huile légère a fini de passer et que l'huile lourde commence à distiller On recueille alors dans un autre récipient, après avoir mesuré avec soin le liquide recueilli dans le premier On continue alors la distillation jusqu'à la température de 360° C., et on la prolonge jusqu'à ce que le résidu de la cornée soit constitué par « un goudron pouvant servir à la fabrication de toiles goudronnées pour toitures » (*sic*), ce que l'on constate en prélevant un échantillon que l'on refroidit dans l'eau et que l'on essaye. S'il a des propriétés cohésives, s'il est gommeux au toucher, il est de bonne qualité. S'il est cassant, c'est que la distillation a été poussée trop loin. Dans ce cas, le résidu de la cornue est constitué par du brai sec, à peu près inutilisable.

Pendant cette distillation, la température du condenseur doit être maintenue à 75° C., et le produit distillé doit être abandonné pendant 12 heures à la température de 60° F. Après refroidissement, le brai est retiré de l'alambic en détachant le col de cygne et en renversant l'appareil. On chauffe légèrement la surface extérieure de la cornue de manière à faciliter l'écoulement du produit, qui se rassemble en un gâteau. Sa pesée donne la proportion de brai contenu dans l'échantillon de goudron.

Le produit distillé renferme les huiles créosotées, les huiles lourdes, la naphtaline et une partie de l'anthracène. Il est nécessaire qu'une portion de cet anthracène reste dans le résidu de la distillation pour que le brai soit de bonne qualité. Le produit distillé, contenant la naphtaline et l'anthracène à l'état cristallisé, est placé dans un sac en flanelle que l'on presse à la main, de manière à séparer le plus de liquide possible. On le comprime ensuite à la presse pendant 12 heures, en procédant par degrés. Le gâteau sec que l'on obtient ainsi représente l'excédent d'anthracène et de naphtaline sur la portion de ces hydrocarbures restée en solution dans le liquide. Quant au liquide lui-même, il renferme

la totalité des huiles créosotées et des huiles lourdes. On le place dans un second alambic et l'on recommence la distillation. Tout ce qui passe jusqu'à 200° C. représente l'huile de créosote ; le reste constitue l'huile lourde.

Pour séparer l'anthracène de la naphtaline, on refond le gâteau débarrassé des huiles créosotées et des huiles lourdes, et l'on distille jusqu'à 280° C. Tout ce qui passe jusqu'à cette température représente la naphtaline brute. On recueille ensuite la portion distillant depuis 280° C jusqu'à sec, on la presse comme il est dit plus haut, et le second gâteau que l'on obtient représente l'anthracène brut. La petite quantité de liquide qui l'accompagne est formée d'huile d'anthracène.

Essai du brai. — Le seul essai que l'on pratique industriellement pourrait s'appeler l'essai « à la dent ». Il consiste simplement à placer dans la bouche un fragment de brai, et à évaluer le degré de cohésion entre les dents au moment de la mastication.

Gaz. — Une partie du gaz qui se dégage est utilisée, comme nous l'avons vu, au chauffage des fours eux-mêmes. Le reste est utilisé soit dans des moteurs, soit comme gaz d'éclairage.

Le volume total de gaz que fournit un charbon est, bien entendu, proportionnel à sa teneur en matières volatiles et à la température de la distillation. Ce volume est, en moyenne, de 9 280 pieds cubes par tonne pour un charbon à 33-34 °/₀ de matières volatiles, et de 6 250 pieds cubes par tonne pour un charbon à 20 °/₀ de matières volatiles.

La quantité de gaz nécessaire au chauffage du four représente 50 à 55 °/₀ du gaz total pour un charbon à 33-34 °/₀ de matières volatiles. Cette proportion est moindre pour les charbons à plus faible teneur en matières volatiles. Ainsi, le charbon de Pocahontas, qui renferme 19 °/₀ de matières volatiles, n'exige que les 2/3 de la quantité de gaz nécessaire à la distillation du Connellsville, qui contient 32 °/₀ de matières volatiles.

J'ai fait toute une série d'essais au moyen d'un charbon présentant la composition suivante :

Matières volatiles	35,71 °/₀
Carbone fixe	59,36 »
Cendres	4,93 »
Soufre	2,40 »
Azote	1,52 »

Dans trois essais, les volumes de gaz recueilli ont été les suivants :

Pour 9 400 livres de charbon	43 747 pieds cubes
» 2 000 » »	9 280 »
» 2 400 » »	10 400 »

Ces essais avaient été faits dans un four unique. Ils ont été répétés dans un jeu de 25 fours pendant 48 heures. Une partie du gaz a été utilisée au chauffage des fours ; le reste a été recueilli dans un gazomètre et représentait 44,5 °/₀ du gaz total. Voici d'ailleurs les résultats de cet essai :

Gaz total pour 2 000 livres de charbon	9 280 pieds cubes
Proportion de gaz nécessaire au chauffage	55,5 °/₀
Volume de gaz nécessaire au chauffage	5 150 pieds cubes
Proportion de l'excédent de gaz	44,5 °/₀
Volume de l'excédent de gaz	4 130 pieds cubes

Ces chiffres représentent très exactement la répartition des produits gazeux du four à récupération, lorsqu'on marche pour coke de haut-fourneau. Si c'est du coke domestique que l'on doit produire, le chauffage n'exige plus que 15 à 20 °/₀ du gaz total.

Heure	Acide carbonique	Éthylène	Oxygène	Oxyde de carbone	Méthane	Hydrogène	Azote
10 h. 40	0,0	6,8	1,0	9,0	46,0	28,9	8,3
11 » 50	1,2	6,8	1,0	6,4	40,5	34,3	9,8
12 » 40	1,6	6,7	0,7	6,7	40,8	36,7	6,8
1 » 40	2,0	6,0	0,6	6,9	39,5	40,2	4,8
2 » 30	2,0	5,6	0,4	6,8	40,3	42,1	2,8
3 » 40	2,0	5,5	0,3	6,8	39,6	44,0	1,8
4 » 40	2,0	4,8	0,4	7,0	41,5	43,3	1,0
5 » 40	2,5	4,7	0,5	7,0	39,2	44,7	1,4
6 » 40	2,5	4,8	0,8	6,2	38,8	43,9	2,0
7 » 40	2,3	4,2	0,5	6,9	36,4	47,2	2,5
8 » 40	2,3	3,6	0,4	6.8	38,9	45,2	2,8
9 » 40	2,1	3,7	0,3	6,6	39,7	46,0	1,6
10 » 40	2,1	2,7	0,3	7,0	39,3	47,5	1,1
11 » 40	1,5	2,2	0,4	6,6	39,2	48,9	1,2
12 » 40	1,4	1,7	0,8	6,5	38,8	48,5	2,3
1 » 40	0,7	1,4	0,4	5,9	33,1	52,9	5,6
2 » 40	0,8	1,0	0,3	5,4	28,9	59,2	4,4
3 » 40	0,5	0,0	0,2	5,0	26,9	60,2	6,4
4 » 40	0,0	0,0	0,3	4,9	22,3	68,9	3,4
5 » 40	0,2	0,0	0,3	5,5	18,3	70,8	4,9
6 » 40	0,0	0,0	0,4	5,3	16.4	72,1	5,8
7 » 40	0,2	0,0	0,2	4,3	12,9	73,5	8,9
8 » 40	0,0	0,0	0,4	4,0	10,8	75,0	9,8
9 » 40	0,0	0,1	0,2	4,0	10,2	77,0	8,8

Je donne dans le tableau ci-dessus les résultats de l'analyse du gaz faite chaque heure. En étudiant ces résultats, nous voyons qu'au début la proportion de méthane est élevée (46 °/₀), qu'elle tombe assez rapidement à 40 °/₀, conserve cette valeur pendant 12 heures environ, et baisse de nouveau jusqu'à ce qu'elle atteigne 10,2 °/₀ au moment du défournage. D'autre part, la teneur en hydrogène, qui était de 28,9 °/₀ au début, monte constamment jusqu'à l'heure du défournage, où elle atteint 77,0 °/₀. Les carbures éclairants (oléfines), atteignent leur maximum (6,8 °/₀) au début, et diminuent graduellement jusqu'à la seizième heure, où leur proportion dans le mélange est sensiblement nulle. De même, la proportion d'oxyde de carbone, qui est de 9 °/₀ au début, n'est plus que de 4 °/₀ à la fin.

La forte proportion d'azote accusée par les premières analyses est due à une aspiration trop énergique des gaz du four.

Le tableau ci-dessous donne le pouvoir calorifique et le pouvoir éclairant des échantillons de gaz recueillis d'heure en heure.

Heure	Pouvoir éclairant moyen pour chaque heure (1)	Calories par pied cube	Calories par mètre cube	Unités thermiques (2) par pied cube
10 h. 11	15,1	6 539	185	734
11 » 12	16,7	6 104	173	686
12 » 1	17,2	6 201	175	694
1 » 2	16,5	6 088	172	682
2 » 3	15,8	6 158	174	690
3 » 4	16,0	6 135	174	690
4 » 5	13,9	6 195	175	694
5 » 6	13,3	6 004	170	674
6 » 7	13,9	5 963	169	670
7 » 8	13,4	5 739	162	642
8 » 9	11,3	5 821	164	650
9 » 10	11,9	5 931	168	666
10 » 11	12,9	5 802	164	650
11 » 12	13,5	5 748	162	642
12 » 1	12,2	5 621	159	631
1 » 2	11,4	5 151	145	575
2 » 3	9,3	4 871	138	547
3 » 4	6,8	4 669	132	523
4 » 5	4,2	4 377	124	492
5 » 6	2,6	4 074	115	456
6 » 7	1,6	3 927	111	440
7 » 8	0,0	3 607	102	404
8 » 9	0,0	3 439	97	384
9 » 10	0,0	3 235	91	361

Il résulte de ces chiffres qu'au bout de 10 heures le gaz qui se dégage du four à coke n'a plus qu'un pouvoir éclairant très faible. Son pouvoir calorifique, au contraire, n'a que peu diminué au bout de cette période.

D'autre part, il résulte des nombres consignés dans le tableau suivant que le volume de gaz dégagé par heure reste assez constant pendant les 17 premières heures, puis décroît rapidement.

1	2	3	4	5	6
10 h. 11. . . .	2 032	13,1	—	—	—
11 h. 12. . . .	2 272	16,7	4 304	9,8	15,9
12 h. 1. . . .	2 075	17,2	6 379	14,5	16,3
1 h. 2. . . .	1 934	16,5	8 313	19,0	16,4
2 h. 3. . . .	1 974	15,8	10 287	23,5	16,2
3 h. 4. . . .	2 068	16,0	12 355	28,2	16,2
4 h. 5. . . .	1 880	13,9	14 235	32,5	15,9
5 h. 6. . . .	1 880	13,3	16 115	36,8	15,6
6 h 7. . . .	1 880	13,9	17 995	41,1	15,4
7 h. 8. . . .	1 974	13,4	19 969	45,6	15,2
8 h. 9. . . .	2 068	11,3	22 037	50,3	14,8
9 h. 10. . . .	2 162	11,9	24 199	55,3	14,6
10 h. 11. . . .	2 256	12,9	26 455	69,47	14,4
11 h. 12. . . .	2 162	13,5	28 617	65,41	14 4
12 h. 1. . . .	2 068	12,2	30 685	70,14	14,2
1 h. 2. . . .	2 350	11,4	33 035	75,51	14,0
2 h. 3. . . .	2 162	9,3	35 197	80,45	13,8
3 h. 4. . . .	2 350	6,8	37 547	85,82	13,4
4 h. 5. . . .	1 598	4,2	39 145	89,48	12,9
5 h 6. . . .	1 410	2,6	40 555	92,70	12,4
6 h. 7. . . .	1 034	1,6	41 589	95,06	11,9
7 h. 8. . . .	940	0,0	42 529	97,21	11,3
8 h. 9. . . .	889	0,0	43 418	99,24	10,8
9 h. 10. . . .	329	0,0	43 747	100,00	10,4

(1) 1 candle anglaise = 0,879 bougie. — (2) une unité anglaise (British Thermal Unit) = 0,252 calorie (gramme — degré).

Dans ce tableau, la colonne 1 indique les heures, la colonne 2 le nombre de pieds cubes de gaz dégagé par heure, la colonne 3 la moyenne des déterminations du pouvoir lumineux faites pendant chaque heure, la colonne 4 le nombre total de pieds cubes de gaz dégagé depuis le début de l'opération jusqu'à l'heure indiquée dans la ligne correspondante de la colonne 1, la colonne 5 la proportion de gaz dégagé chaque heure, le gaz total dégagé étant égal à 100, et la colonne 6 le pouvoir éclairant moyen du gaz total dégagé.

Ces résultats ont le grand avantage de fournir directement certaines indications intéressantes sur le meilleur mode d'utilisation des gaz qui se dégagent du four à coke.

Tout d'abord les premiers 45 % du gaz dégagé peuvent être reçus dans un gazomètre et employés sans enrichissement préalable. C'est ainsi que l'on procède à Halifax pour le gaz des fours Smet-Solvay.

En second lieu, on peut recueillir la totalité du gaz et l'utiliser à l'éclairage après avoir porté son pouvoir éclairant de 10,4 à 16 ou 17 candles au moyen d'un carburant quelconque.

Enfin, en troisième lieu, on peut distribuer la totalité du gaz comme gaz de chauffage domestique, sans qu'il soit nécessaire de l'enrichir an préalable.

Dans le cas où l'on adopterait l'un des deux derniers systèmes, les fours à coke devraient être chauffés avec un gazogène spécial. Ceci est pratiquement réalisable si l'on trouve à vendre avantageusement la totalité du gaz pour les besoins domestiques.

Le tableau suivant donne la composition de l'excédent de gaz et de la portion du gaz qui est ordinairement utilisé au chauffage des fours eux-mêmes.

Composition

	Acide carbonique	Gaz éclairants (oléfines)	Oxygène	Oxyde de carbone	Hydrogène	Méthane	Azote
Excédent de gaz	1,8	5,5	0,6	6,4	40,5	40,2	4,9
Gaz de chauffage	0,8	1,2	0,3	5,6	60,4	26,8	4,9
Moyenne	1,3	3,4	0,45	6,0	50,45	33,5	4,9

Propriétés

	Volumes %	Pieds cubes par tonne	Pouvoir calorifique		Pouvoir éclairant (candles)
			B. T. U.	Calories par mètre cube	
Excédent de gaz	45.5	4 130	685	6 112	15,2
Gaz de chauffage	55.5	5 150	532	4 734	8,3
Moyennes et totaux	100,0	9 280	608,5	5 423	11,7

Enfin, le tableau ci-dessous permet de comparer les propriétés du gaz de four à coke à celles de certains autres gaz d'un emploi industriel courant. Pour le gaz d'éclairage ordinaire, j'ai pris les chiffres moyens indiqués par M. C. D. Jenkins, inspecteur des usines à gaz du Massachusetts, dans son rapport de 1896. Pour le gaz naturel, j'ai pris les chiffres de F. C. Philipps (1).

	Gaz naturel	Gaz d'éclairage	Gaz de four à coke	Gaz à l'eau	Gaz de générateur
Acide carbonique	0,48 %	1,75 %	1,3 %	0,14 %	4.5 %
Gaz éclairants (oléfines)	0,00 »	4,88 »	3,4 »	—	0,0 »
Oxygène	0,00 »	—	0,45 »	0,13 »	0,6 »
Oxyde de carbone	0,90 »	6,82 »	6,00 »	37,97 »	25,5 »
Méthane.	92,47 »	33,90 »	33,5 »	7,65 »	1,0 »
Hydrogène.	0,00 »	46,15 »	50,45 »	9.32 »	12,0 »
Azote.	7,05 »	6,50 »	4,9 »	4,79 »	56,4 »
B. T. U par pied cube	984,0 »	623,0 »	608,5 »	381,0 »	138,0 »

De ces résultats, il ressort très nettement que le gaz de four à coke est bien supérieur, comme combustible, au gaz à l'eau et au gaz de générateur. Il est légèrement inférieur au gaz d'éclairage ordinaire. Quant au gaz naturel, qui est presque uniquement composé de méthane, il est évident que sa valeur combustible est de beaucoup supérieure à celle de tous les autres produits.

Benzine récupérée du goudron et du gaz. — Le benzène et les autres corps de la même série se dégagent pendant la première phase de la distillation. Ils sont condensés et on les retrouve dans les portions les plus légères du goudron. Il en reste également dans le gaz une certaine proportion, que l'on

(1) *Amer. Phil. Soc.*, XVII.

ne peut récupérer que par compression à basse température, ou par barbotage du gaz dans des huiles lourdes.

En ce qui concerne plus particulièrement la benzine, c'est du gaz lui-même qu'on en récupère la majeure partie, le goudron n'en retenant que 10 % en moyenne Le pouvoir éclairant d'un gaz de four à coke étant principalement dû à sa teneur en benzène, il est évident que l'élimination de cet hydrocarbnre atténuera la valeur du gaz comme produit d'éclairage, alors que le pouvoir calorifique n'en sera, au contraire, que très peu modifié. Le premier produit que l'on obtient par traitement du liquide absorbant contenant le benzène est désigné sous le nom d'*huile légère*. Le poids d'huile légère que l'on récupère ainsi varie de 6,7 à 8,5 livres par tonne de charbon. Il dépend de la proportion des matières volatiles que renferme la houille.

L'huile légère contient de 58 à 63 % de benzène. Cette proportion est répartie de la manière suivante :

Benzine à 90 %	57 %
Benzine à 50 »	2 »
Naphte	4 »

La distillation de cette huile légère donne un produit passant au condenseur de la manière suivante :

Densité à 15° C	0,92
Première goutte passe à	81°,5 C.
A 100° C il passe.	50,0 %
A 125° C. »	66,0 »
A 150° C. »	71,0 »
A 170° C. »	74,0 »

C'est par la distillation de ce produit que l'on obtient la benzine à 90 %, la benzine à 50 % et le naphte du commerce. Voici l'analyse de ces produits :

BENZINE A 90 %

Densité	0,89
Première goutte passe à	81°,5 C.
A 85° C. il passe.	40 %
A 90° C. »	77 »
A 95° C. »	86 »
A 100° C. »	91-92 %

BENZINE A 50 %

Densité	0,884
Première goutte passe à	87° C.
A 90° C. il passe.	7,5 %
A 100° C. »	52,0 »
A 120° C. »	90-91 %

HUILE DE NAPHTE

Densité	0,88
Première goutte passe à	116° C.
A 120° C. il passe	6 %
A 160° C. »	99-91,5 %

Cyanures. — De même que pour l'ammoniaque, le dégagement maximum de cyanogène a lieu vers la huitième ou la dixième heure de la distillation.

La formation de cyanogène dans le gaz d'éclairage est attribuée par Kuhlman à l'action de l'ammoniaque sur le carbone, l'oxyde de carbone et le sulfure de carbone.

Les diverses réactions relatives à cette formation seraient les suivantes :

$$\left.\begin{array}{l} C + AzH^3 = CAzH + H^2 \\ C + 2\,AzH^3 = CAz.\,AzH^4 + H^2 \end{array}\right\}$$

ou bien

$$\left.\begin{array}{l} CO + AzH^3 = HCAz + H^2O \\ CO + 2\,AzH^2 = CAz.\,AzH^4 + H^2O \end{array}\right\}$$

ou bien

$$CS^2 + 2\,AzH^3 = CAzS.\,AzH^4 + H^2S.$$

Dans le four à récupération, les conditions chimiques sont les mêmes que dans la cornue à gaz ordinaire. Elles ne diffèrent que par les dimensions de la charge, qui est plus grande dans le premier cas que dans le second. La quantité de cyanogène que fournit le four à récupération est donc moins grande, puisque le rendement augmente avec la température. En analysant le gaz qui sort du four à coke avant son arrivée dans le barillet, on constate qu'il renferme à la fois du cyanure et du sulfocyanure d'ammonium. Par contre, le liquide du barillet ne renferme ni cyanure ni ferrocyanure d'ammonium. Bien que la température de cet appareil soit basse, et que le cyanure d'ammonium se trouve,

par ce fait même, dans de bonnes conditions pour se condenser, l'acide carbonique déplace le cyanogène, que l'on retrouve dans le gaz.

L'analyse de l'eau ammoniacale du condenseur donne une faible quantité de sulfocyanure, mais une proportion relativement élevée de ferrocyanure d'ammonium. Ceci ne s'explique qu'en admettant qu'il se forme du sulfure de fer par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le métal de l'appareil. Ce sulfure de fer, se trouvant dans une atmosphère contenant de l'ammoniaque, forme avec l'acide cyanhydrique du ferrocyanure d'ammonium. Dans le scrubber on trouve du sulfocyanure d'ammonium, mais pas de cyanure ni de ferrocyanure.

Les quantités de sulfocyanure que l'on trouve dans les différents liquides, sont les suivantes :

Dans le barillet . . .	1,501	gr. de sulfocyanure d'ammonium par litre
» le condenseur .	0,0912	» » » »
» le scrubber . .	0,0058	» » » »

Le gaz, à sa sortie du scrubber, renferme le cyanogène sous forme d'acide cyanhydrique. Lorsqu'on récupère ce cyanogène par la méthode usuelle, c'est-à-dire en faisant passer le gaz dans une solution alcaline de carbonate ferreux, de façon à obtenir du ferrocyanure de potassium, on retrouve dans la solution une quantité considérable de sulfocyanate de soude. Dans ce liquide de lavage, le cyanogène se trouve, en effet, réparti de la manière suivante :

Cyanogène à l'état de $K^4Fe\,(CAz)^6,\,3\,H^2O$	92,61 %
» de KCAzS	7,39 »
	100,00 %

La quantité de cyanogène récupérable du gaz de four à coke (exprimée en ferrocyanure de potassium à 3 molécules d'eau), varie de 1,25 à 1,50 livre par tonne de charbon.

Si l'on ajoute au rendement ci-dessus la quantité de cyanogène récupéré des liqueurs ammoniacales faibles à l'état de sulfocyanure et de ferrocyanure d'ammonium, le rendement total en ferrocyanure de potassium se trouve augmenté de 0,5 livre environ par tonne de charbon.

Le procédé Dellwik-Fleischer pour la fabrication du gaz à l'eau

(*Engineering*, 1900, p. 118.)

Depuis deux ans, le procédé Dellwik-Fleischer pour la fabrication du gaz à l'eau s'est imposé à l'attention des industriels ; mais jusqu'ici ses applications ne semblent s'être développées que sur le continent.

Il y a longtemps que l'on connaît le gaz à l'eau et qu'on l'applique à différents usages. Mais son prix de revient élevé, résultant du faible rendement en gaz par rapport au combustible consommé et de la mauvaise utilisation de la chaleur qui en résulte, a eu pour conséquence d'en restreindre les applications. Cet obstacle paraît avoir été surmonté par le procédé Dellwik-Fleischer, dans lequel l'utilisation du combustible est encore meilleure que dans les procédés Siemens et Dawson. En outre, dans le gaz à l'eau, la chaleur potentielle se trouve sous une forme beaucoup plus concentrée, et le pouvoir calorifique de ce produit est, à volume égal, deux fois et demie à trois fois plus élevé que celui du gaz de générateur ordinaire. Enfin, sa flamme est beaucoup plus chaude. Le gaz à l'eau présente donc, à certains points de vue, des avantages que ne réalise aucun des autres combustibles connus.

Pour expliquer la supériorité du procédé Dellwik-Fleischer, il est nécessaire de comparer théoriquement les conditions thermiques des anciennes méthodes avec celles de la nouvelle.

On sait que la caractéristique de tous les procédés de fabrication du gaz à l'eau est d'être intermittents. Ils consistent tous à chauffer une couche de combustible au moyen d'un soufflage d'air convenablement réglé, puis à décomposer de la vapeur d'eau par contact avec ce combustible incandescent.

Les anciens générateurs à gaz d'eau produisent un mélange d'oxyde de carbone et d'azote pendant la période de soufflage, qui occupe environ 45 minutes par heure, la phase de gazéification n'occupant ainsi que 15 minutes. Au contraire, le générateur Dellwik-Fleischer ne produit pas de gaz combustible pendant la période de soufflage ; il ne donne, en effet, qu'un mélange d'azote et d'acide carbonique. La période de chauffage n'exige que 10 minutes par heure, celle de gazéification occupant 50 minutes. Avec le générateur Dellwik, on arrive ainsi à produire 40 pieds cubes (1) de gaz par livre (2) de coke mise en œuvre, alors que les anciens procédés n'en donnent, dans les meilleures conditions, que 16 pieds cubes environ.

Le calcul suivant, basé sur la comparaison des conditions calorifiques, montre l'importance de la quantité de chaleur potentielle mise en liberté par le procédé Dellwik.

		Calories
18 unités de vapeur exigent, pour leur décomposition 2 × 28 780	=	57 560
12 unités de carbone oxydé dans l'opération developpent 12 × 2 400	=	28 800
laissant un excédent de		28 760

qu'il faut fournir. En d'autres termes, pour décomposer 18 unités de vapeur, il faut fournir 28 760 calories par soufflage d'air.

---

(1) 1 pied cube = 28 litres environ.
(2) 1 livre = 0,453 kil.

De cette quantité de chaleur, seule la portion qui reste emmagasinée dans le coke est utilisable. Il est donc nécessaire de considérer la chaleur utilisable engendrée pendant la période de soufflgae comme la différence entre la quantité totale de chaleur développée et la chaleur entraînée par les gaz de la période de soufflage.

En admettant que, dans chaque cas respectivement, le carbone soit brûlé à l'état d'oxyde de carbone et d'acide carbonique avec la quantité d'air théoriquement nécessaire, nous voyons que, pour 12 unités de carbone :

	Calories	Calories
A. Brûlées par les anciens procédés à l'état de CO, il se dégage 12 × 2 400		= 28 800
Les 12 C, en se combinant à 16 O se dégagent à l'état de CO à 700°C, et la chaleur entraînée par CO (chaleur spécifique = 0,248) est égale à 28 × 700 × 0,248	= 4 860	
Les 16 O sont accompagnés de 16 × 3,31 = 52,9 Az, qui, à 700°C., entraînent (chaleur spécifique de Az = 0,244) 52,9 × 700 × 0,244 . . .	= 9 035	= 13 895
laisssant disponible.		14 905
B. Daus le procédé Dellwik, qui brûle C à l'état de CO^2, 12 C se combinent à 32 O en dégageant 12 × 8 080.		= 96 960
Les 44 CO^2 (chaleur spécifique = 0,217) en se dégageant à 1 000°C., entraînent 44 × 1 000 × 0,217.	= 9 548	
et 2 × 52,9 = 105,8 Az, soit 105,8 × 1000 × 0,244	= 25 814	= 35 362
laissant disponible		61 598

Avec la même consommation de combustible, le procédé Dellwik, dans lequel le carbone est brûlé à l'état d'acide carbonique pendant la période de soufflage, fournit donc quatre fois plus de chaleur que les anciens procédés.

Le rendement en gaz, calculé théoriquement, est réalisé en pratique, ainsi qu'il résulte des essais faits par des autorités telles que Vivian B. Lewes, de Londres, Bunte, de Carlsruhe, Lunge, de Zurich, et d'autres encore. Dans une communication adressée à l'*Incorporated Gas Institute* en juin 1897, le Prof. Lewes résumait déjà les résultats d'un grand nombre d'essais dans les termes suivants :

« 1 000 pieds cubes de gaz, renfermant 15 livres de carbone, correspondent, dans l'opération Dellwik, à une consommation totale de 29 livres de carbone, en sorte qu'on récupère 51 $^0/_0$ du carbone sous forme gazeuse, la perte des 49 autres unités étant compensée par l'hydrogène que renferme le gaz à l'eau.

« Le coke employé dans ces expériences contenait 87,56 $^0/_0$ de carbone, soit 1961,3 liv. par tonne, ce qui représente 15 846 304 calories. Ce poids de combustible a fourni 77 241 pieds cubes de gaz. La densité de celui-ci, déterminée à la balance Lux, était 5 365, et son pouvoir calorifique moyen, déterminé au moyen du calorimètre de Junker, était de 4 089. Par conséquent, la puissance calorifique du gaz à l'eau fourni par 1 tonne de coke représente 13 033 059,8 unités, soit plus de 82 $^0/_0$ de la puissance calorifique emmagasinée dans le combustible brûlé aussi bien dans le générateur à gaz que dans la chaudière servant à la vaporisation de l'eau.

« Il résulte de ce calcul que 20 $^0/_0$ du coke mis en œuvre ont été employés à la production de la vapeur. Mais, dans les grandes installations, ce chiffre pourrait être réduit, et le pouvoir calorifique retiré du combustible total serait augmenté en proportion. La main-d'œuvre nécessaire à la conduite des appareils est moindre que dans les procédés ordinaires, puisqu'on manipule moins de combustible. »

La composition du gaz à l'eau fourni par les appareils Dellwik-Fleischer est approximativement la suivante :

Hydrogène	51,0 $^0/_0$
Oxyde de carbone	41,0 »
Méthane	0,5 »
Acide carbonique	4,5 »
Azote	3,0 »

Si l'on considère la grande économie de production, le pouvoir calorifique élevé du gaz obtenu, la température de sa flamme et les grandes facilités que présente son utilisation, on ne s'étonnera pas que le procédé Fleischer ait attiré l'attention de tous les industriels qui ont recours à ce type de combustible.

Le générateur Dellwik-Fleischer est représenté par les figures 1 et 2 ci-après.

Bien que l'invention date de deux ans à peine, on a déjà mis en service plus de trente appareils de ce type, produisant journellement 40 000 000 pieds cubes de gaz, que l'on emploie à divers usages.

Dans l'industrie mécanique, le gaz Dellwik est employé pour le soudage. La maison Fitzner et Gampner, à Sielce, près Sosnovice (Pologne russe) possède deux grands générateurs, et utilise le gaz au soudage des conduites de vapeur, tubes, etc. Le gaz Dellwik est également employé à cet usage par les *Duisburger Eisen und Stahlwerke*, à Duisburg, par les *Dillinger Hüttenwerke*, à Dillingen-sur-Saar, et par la *Laurahütte*, en Silésie. Cette dernière usine construit surtout des mâts pour navires de guerre. A l'époque où ses foyers de réchauffage étaient alimentés au coke, le soudage d'un mât de 66 pieds de long et 7 pieds de diamètre exigeait, en moyenne, cinq mois. Le même travail, avec le gaz Dellwik, ne demande aujourd'hui que sept semaines, et la main-d'œuvre a pu être réduite de moitié. La meilleure preuve que l'on puisse donner des bons résultats obtenus est que trois des usines ci-dessus mentionnées, qui avaient commencé avec un seul générateur Dellwik, en ont monté presque immédiatement un second.

Aux *Vulcan Iron Works*, de Norrköping (Suède), on a adopté le générateur Dellwik non seulement pour le soudage des corps et tubes de chaudière, mais aussi pour la petite forge, et cela à la grande

satisfaction des directeurs, ingénieurs et ouvriers. Ces derniers surtout apprécient beaucoup la propreté du nouveau système de travail, l'absence de fumée, de poussière, de suie, en même temps que ce foyer, toujours prêt à fonctionner, leur permet de régler le chauffage des pièces beaucoup plus aisément qu'ils n'y parvenaient avec la forge ordinaire à charbon.

Les *Deutsche Röhrenwerke*, de Düsseldorf, ont récemment monté une grande installation Dellwik-Fleischer pour le soudage des tubes en acier. A Reineckendorf, près Berlin, un générateur de même système a été installé pour alimenter un four Martin.

Aux *Gute Hoffnung Hütte*, de Sterkrade (Westphalie), qui représentent, au point de vue de l'importance, la seconde entreprise métallurgique de l'Allemagne, on construit actuellement un four Martin chauffé par un générateur Dellwick. Sans parler de la meilleure qualité des produits obtenus, il est certain que l'on économise beaucoup de temps et de main-d'œuvre dans toutes les installations de ce genre, si on les compare aux installations fonctionnant avec gazogène ordinaire. Pour le brasage et la soudure, notamment, le chauffage au gaz d'eau présente des avantages considérables. On l'utilise dans ce but à la fabrique de bicyclettes « Elite » de Fritz Evertsbusch, à Lennep (Westphalie).

De même, toutes les opérations de recuit se font beaucoup plus aisément au gaz Dellwik que par tout autre moyen. L'usine de J. N. Eberle, à Augsbourg, qui utilisait déjà un générateur Dellwik pour cet usage, se dispose à en monter un second.

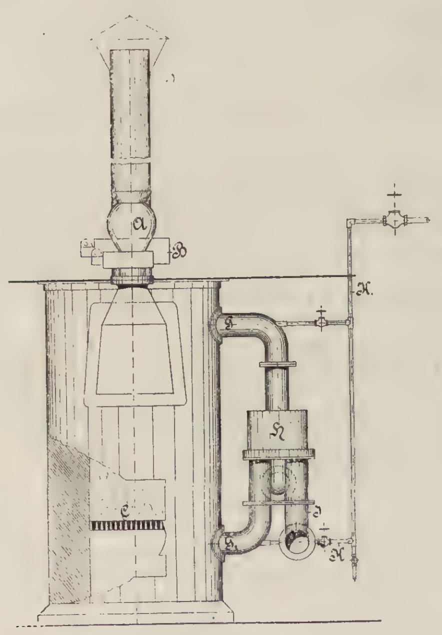


Fig. 1.

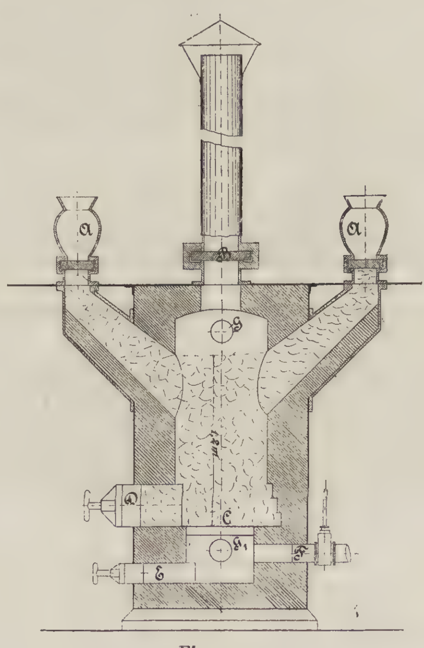


Fig. 2.

A. Trémie de chargement.
B. Registre de la cheminée.
C. Grille.
D. Porte pour l'évacuation du mâchefer.
E. Porte pour l'évacuation des cendres.
F. Arrivée de l'air du ventilateur.
G. Sortie supérieure du gaz à l'eau.
G_1. Sortie inférieure du gaz à l'eau.
H. Registre
J. Sortie du gaz à l'eau vers le scrubber.
K. Arrivée de vapeur.

Ce n'est pas seulement dans l'industrie du fer et de l'acier que le nouveau procédé a trouvé des applications. Depuis deux ans, ces applications se sont développées dans un grand nombre d'autres industries, telles que le soufflage et la décoration de la verrerie fine (usine de Schulze-Berge et Schulz, à Lünen, Westphalie) dans la fabrication des ampoules de lampes à incandescence (usine Svea, à Stockholm, et usine de la société Crûto, à Turin). Dans ces deux établissements, le gaz à l'eau est employé non seulement pour le finissage des ampoules, mais aussi pour la carbonisation des filaments. Les résultats économiques, dans cette industrie particulière, comparés à ceux fournis par le chauffage des mouffles au gaz de houille ou au coke, sont tels, que le prix de construction du générateur à gaz d'eau est largement couvert par la réduction des dépenses en deux ou trois ans.

A l'usine de produits chimiques De Haën (Hanovre), on vient de passer un contrat pour une installation centrale de chauffage et d'éclairage par le procédé Dellwik-Fleischer.

Dans l'industrie du gaz d'éclairage, le procédé Dellwik a également trouvé de nombreuses applications sur le continent. Un grand nombre d'installations ont été faites, ou sont actuellement en projet pour augmenter la capacité des usines à gaz actuellement existantes. Dans ce cas, le gaz à l'eau est mélangé au gaz de houille, et ce mélange est ultérieurement enrichi au moyen de benzine. Ce système a été adopté, pour la première fois, par la ville de Königsberg, où l'on monta deux générateurs Dellwik en novembre 1898. Le succès fut si complet, tant au point de vue technique qu'au point de vue financier, que plusieurs villes allemandes ont suivi l'exemple, et que des installations du même genre ont

été montées à Erfurt, Remscheid et Iserlohn. Un grand nombre d'autres villes se disposent à appliquer le même procédé.

En raison même de la production toujours croissante de la benzine, le prix de cette matière a considérablement baissé. Actuellement, le gaz d'eau carburé à la benzine, destiné à être mélangé au gaz de houille ordinaire, est produit en Allemagne à meilleur marché que le gaz d'eau enrichi aux huiles lourdes de pétrole. Comme la construction des fours à récupération se développe beaucoup en Angleterre depuis quelques années, et que, par conséquent, la production de la benzine tend à s'accroître proportionnellement, il y a tout lieu de croire que le système Dellwik, qui permet si aisément d'accroître la capacité des usines à gaz de houille, se développera dans tout le Royaume-Uni, car, à l'heure actuelle, les débouchés pour la benzine ne semblent pas devoir augmenter beaucoup.

La hausse des prix du pétrole, employé jusqu'ici comme carburant, a déterminé, aux Etats-Unis, une tendance à revenir au gaz de houille. En raison des grands avantages que présente la fabrication du gaz à l'eau, il est donc facile de prévoir que la benzine est destinée à supplanter le pétrole dans une large mesure pour la fabrication du gaz d'éclairage.

Le gaz à l'eau non carburé convient très bien à l'éclairage par incandescence, et, si l'on considère le bas prix auquel on peut le livrer pour le chauffage domestique, on peut être certain que ce système ne peut que se développer dans l'avenir, malgré toutes les objections que l'on oppose encore actuellement à la distribution d'un gaz non éclairant.

Un premier pas a été fait par la distribution de gaz Dellwik non carburé dans la petite ville de Brummen (Hollande), à Osterfeld et Warstein (Westphalie), et enfin à Wiborg (Finlande). Dans quelques-unes de ces localités, l'installation est achevée, et les premiers résultats ont été absolument satisfaisants.

Outre les applications que nous avons mentionnées ci-dessus, il en est une qui présente une importance considérable : il s'agit de l'application du gaz d'eau à la production de force motrice. M. T. O. Paterson, ingénieur de l'usine à gaz de Birkenhead, a récemment communiqué à l'*Incorporated Gas Institute* les résultats de recherches très complètes sur les avantages relatifs des différents gaz, au point de vue de leur emploi dans les moteurs à explosion. De ces recherches il résulte que le gaz Dellwik représente, à ce point de vue, le meilleur agent de force motrice. Outre les conditions économiques de sa production, il faut remarquer, en effet, que ce gaz est très propre, exempt de poussières et, par conséquent, que l'entretien du moteur se trouve singulièrement simplifié par son emploi.

Sur l'épuration de l'acétylène.

Par **M. F. Ullmann** et **M**[me] **J. Goldberg.**

(*Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, vol. XLII, p. 374).

Dans une première communication sur « l'épuration de l'acétylène à l'aide de solutions acidifiées d'acide chromique (1) », l'un de nous a appelé l'attention sur la différence chimique qui existe entre les solutions acidifiées de sels métalliques et l'acide chromique. La différence des deux méthodes ne se manifeste pas seulement par les réactions chimiques qui entrent en jeu, mais aussi par les résultats obtenus.

La présente communication a pour objet les données analytiques relatives au dosage du phosphore et du soufre dans l'acétylène, épuré par différents procédés.

Les chiffres obtenus prouvent que les sels ferriques, de même que les sels chromiques, n'exercent aucune action épurante sur l'acétylène brut ; ils montrent aussi que le chlorure cuivreux absorbe l'hydrogène phosphoré, mais nullement les combinaisons organiques sulfurées, et que l'acide chromique débarrasse l'acétylène des combinaisons phosphorées et de presque toutes les combinaisons sulfurées qu'il renferme.

Nous décrivons plus loin une méthode volumétrique fort simple pour la matière épurante à l'acide chromique. L'analyse est basée sur le dosage titrimétrique de l'acide chromique, au moyen d'iodure de potassium, d'acide chlorhydrique et d'hyposulfite de sodium. Après avoir établi cette méthode, il nous a été facile de prouver que la matière épurante n'attaque point l'acétylène *pur*, ce qui contredit toutes les données admises jusqu'ici. La méthode titrimétrique en question nous fournit également un moyen de juger de la quantité de corps étrangers qui souillent l'acétylène. Si, en effet, on compare les chiffres obtenus dans le dosage gravimétrique du phosphore et du soufre contenus dans l'acétylène avec la quantité d'acide chromique consommée par l'épuration, on trouve que cette quantité augmente ou diminue suivant que l'acétylène examiné est plus ou moins pur.

Mais avant de procéder à la description de nos essais, qu'il nous soit permis d'expliquer brièvement la méthode suivie.

Dans leur travail « sur l'analyse du carbure de calcium industriel et de l'acétylène et la purification de ce dernier (2) », G. Lunge et E. Cedercreutz indiquent une excellente méthode de dosage du phosphore et du soufre dans l'acétylène, méthode basée sur l'oxydation, par l'hypochlorite de sodium, du soufre, à l'état d'acide sulfurique, et du phosphore, à l'état d'acide phosphorique. Ces auteurs font remarquer, en outre, que les résultats des différentes déterminations de phosphore sont concordants, pour

(1) *Acetylen in Wissenschaft und Industrie*, fascicule 3, 1899 et *Journ. Gasbel. u. Wasserversorg.*, vol. XLII, p. 199.

(2) *Moniteur scientifique*, 1898, p. 60.

peu que le carbure soit homogène, tandis que les déterminations de soufre, dans le gaz provenant d'un même échantillon de carbure, donnent lieu à de grands écarts.

Pour pouvoir comparer nos différents essais, il a été indispensable d'avoir une matière première bien homogène et uniforme. Et, au lieu d'avoir recours à une certaine quantité de carbure, nous avions préparé une grande quantité de gaz acétylène, dont nous prélevions des volumes déterminés pour chacun de nos essais.

A cet effet, nous nous étions servis de deux gazomètres, dont l'un cubait 150 litres, et l'autre 30 litres. Ce dernier a été pourvu d'une graduation et permettait, par sa construction même, la lecture exacte de 50 centimètres cubes de gaz. Les deux gazomètres avaient été remplis d'une solution de chlorure de sodium, saturée d'acétylène sous pression.

L'acétylène prélevé pour l'analyse a été dirigé, pendant 8-10 heures, dans deux appareils à 10 boules, placés l'un à la suite de l'autre, et renfermant chacun 75 centimètres cubes d'une solution d'hypochlorite de sodium à 3 $^0/_0$. Après le passage du gaz, cette solution a été acidifiée par l'acide chlorhydrique dilué, évaporée à 100 centimètres cubes environ, et rendue ammoniacale. Nous avons alors précipité l'acide phosphorique par la mixture magnésienne, et, dans la liqueur filtrée considérablement concentrée et acidifiée, l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

1. Analyse de l'acétylène brut.

a) 20,40 litres C^2H^2 avaient fourni . . . . 0,1132 gr. $Mg^2P^2O^7$
et. . . . . 0,0978 gr. $BaSO^4$

b) 23,4 litres C^2H^2 avaient fourni . . . . 0,1094 gr. $Mg^2P^2O^7$
et. . . . . 0,1094 gr. $BaSO^4$

100 litres d'acétylène renferment

a		*b*
0,154 gr. P	—	0,153 gr. P
0,065 gr. S	—	0,064 gr. S

Ces résultats ne laissent rien à désirer et prouvent l'exactitude de la méthode.

Nous étions donc en possession d'un gaz dont la richesse en phosphore et en soufre avait été exactement déterminée et qui a pu servir à l'étude comparative des différentes matières épurantes.

a) Action du chlorure ferrique sur l'acétylène brut. — 30 grammes de chlorure ferrique ont été dissous dans 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 10 $^0/_0$, la solution obtenue a été intimement mélangée avec 100 grammes de kieselguhr, la masse jaune a été tamisée et mise dans une éprouvette à dessécher les gaz de 20 centimètres de hauteur et de 4,7 cm. de diamètre. Après avoir déplacé l'air de l'éprouvette par l'acétylène, nous avons placé cette éprouvette entre le gazomètre et les tubes à 10 boules, et l'analyse a été faite exactement de la manière décrite plus haut.

12,9 litres d'acétylène avaient fourni . . . . 0,0702 gr. $Mg^2P^2O^7$
et. . . . . 0,0610 gr. $BaSO^4$

donc 100 litres d'acétylène renferment . . . . 0,151 gr. P et 0,065 gr. S

Ces résultats prouvent que le chlorure ferrique n'exerce aucune action sur l'acétylène brut : il ne diminue ni la proportion de soufre, ni la teneur en phosphore.

C'est à dessein que nous avons pris des quantités aussi fortes de matière épurante et que nous avons choisi un écoulement aussi lent d'acétylène, et cela pour que les différentes substances pussent manifester leur action au plus haut degré. Nous ne nous dissimulons nullement que, en pratique, des conditions aussi favorables ne sont jamais réalisées, mais nous avons réussi à démontrer ainsi, d'une manière indiscutable, l'inactivité complète de certains sels métalliques.

b) Action de l'acide chromique sur l'acétylène brut. — Au lieu de remplir, dans cet essai, l'éprouvette de chlorure ferrique, nous l'avons remplie de matière épurante à l'acide chromique, préparée par l'un de nous (1). Pour le reste, nous avons opéré comme dans l'essai précédent.

15,5 litres C^2H^2 ont fourni . . . . 0,0000 gr. $M^2P^2O^7$
et. . . . . 0,0028 gr. $BaSO^4$

dès lors 100 litres d'acétylène renferment 0,0000 gr. P et 0,002 gr. S.

Ces résultats prouvent que la matière épurante examinée élimine complètement l'hydrogène phosphoré que renferme l'acétylène, et qu'elle n'y laisse que 3 $^0/_0$ du soufre total.

L'acétylène employé pour les essais suivants a fourni les chiffres ci-dessous :

16,4 litres C^2H^2 ont donné . . . . 0,0813 gr. $Mg^2P^2O^7$
et. . . . . 0,0196 gr. $BaSO^4$

En d'autres termes, 100 litres d'acétylène renferment 0,137 gr. P et 0,016 gr. S.

c) Action du chlorure cuivreux sur l'acétylène brut. — La solution de chlorure cuivreux nécessaire pour cet essai a été préparée suivant les indications de A. R. Frank, indications qui sont entièrement confirmées par les chiffres trouvés par le Dr N. Caro (2).

100 centimètres cubes de solution de chlorure cuivreux ainsi préparée ont été mélangés avec 100 gr. de kieselguhr, et la masse obtenue a été versée dans l'éprouvette à laver les gaz. De même que dans

(1) *Acetylen in Wissenschaft und Industrie*, 1899, p. 29, et *Journ. für Gasbel. und Wasseversorgung, loc. cit.*
(2) *Acetylen in Wissenschaft und Industrie*, 1899, p. 9.

les essais précédents, celle-ci a été intercalée entre le gazomètre et le tube à 10 boules, et le gaz purifié a été soumis à l'analyse.

20,3 litres C^2H^2 ont fourni. . . . . 0,0000 gr. $Mg^2P^2O^7$
et. . . . . 0,0233 gr. $BaSO^4$

Donc, 100 litres d'acétylène contiennent 0,0000 gr. P et 0,015 gr. S.

Il en résulte que le chlorure cuivreux enlève à l'acétylène brut tout l'hydrogène phosphoré, tandis qu'il est sans action sur les combinaisons organiques sulfurées. Ces résultats apportent la preuve de notre manière de voir [1], contrairement aux affirmations de N. Caro [2]. Ils démontrent, en outre, qu'une solution chlorhydrique de chlorure mercurique est un réactif des impuretés plus sensible que le papier au nitrate d'argent.

d) Action du sulfate chromique sur l'acétylène brut. — Les dosages ont montré, comme il était à prévoir, que le sulfate chromique n'exerce, sur l'acétylène brut, aucune action épurante [3].

Voici, du reste, les chiffres obtenus.

25,5 litres C^2H^2 ont fourni. . . . . 0,1068 gr. $Mg^2P^2O^7$
et. . . . . 0,0231 gr. $BaSO^4$

Donc, 100 litres d'acétylène renferment 0,139 gr. P et 0,015 gr. S.

On peut dire, dès lors, que le sulfate chromique ne purifie point l'acétylène brut, quoi qu'en disent Caro et Frank.

Dosage titrimétrique de l'acide chromique dans la matière épurante. — La matière active de la matière épurante dont il a été question plus haut est l'acide chromique. Cet agent agit comme oxydant sur les impuretés qui accompagnent l'acétylène et se transforme en oxyde chromique inactif (ou plutôt en sulfate chromique). Pour déterminer la teneur de la matière épurante en acide chromique, nous avons eu recours à l'action qu'exerce cet acide sur une solution d'iodure de potassium, en présence d'acide chlorhydrique. L'iode mis en liberté est titré à l'hyposulfite de sodium, ce qui permet d'évaluer la quantité d'acide chromique. 25 grammes de matière épurante sont arrosés de 100 centimètres cubes d'une solution de soude caustique à 5 %, portés à l'ébullition et dilués à 1 litre après refroidissement. On obtient, de cette manière, une liqueur jaune clair, un peu trouble, par suite de la présence de kieselguhr.

Après l'avoir bien secouée, on en prélève 50 centimètres cubes que l'on additionne de 8 centimètres cubes d'une solution d'iodure de potassium à 10 % et d'environ 18 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 20 %, finalement on ajoute 200 centimètres cubes d'eau et un excès de solution d'hyposulfite de sodium. (Nous avons ajouté 40 centimètres cubes d'hyposulfite de sodium dont 1 centimètre cube = 0,00259 gr. CrO^3).

L'excès d'hyposulfite non consommé est titré à l'iode, en présence d'empois d'amidon comme indicateur. Le terme du titrage, la coloration bleue persistant pendant quelque temps, est très facile à saisir; la teinte verte du chlorure chromique formé n'empêche pas, vu la grande dilution, de saisir le changement de teinte [4].

Voici les résultats que nous avons obtenus.

a) 50 centimètres cubes de solution ont consommé 38,9 cc. $Na^2S^2O^3$ (moyenne de 4 déterminations)
b) 50 » » » » » 39,0 » » » » »
c) 50 » » » » » 39,0 » » » » »

Notre matière épurante renfermait donc 8,11 % d'acide chromique.

Action de l'acétylène purifié sur la matière épurante. — 20,0 litres d'acétylène ont traversé, pendant 2 heures, deux petites éprouvettes à dessécher les gaz, de 10 centimètres de hauteur et de 4,5 cm. de diamètre, placées l'une à la suite de l'autre. Chacune de ces éprouvettes renfermait 25 grammes de matière épurante. Le gaz sortant du gazomètre arrivait dans la première éprouvette par la partie inférieure, et passait de là, à l'état d'acétylène pur, successivement dans la deuxième et la troisième éprouvette.

Le contenu de chaque éprouvette a été analysé par le procédé décrit plus haut.

50 centimètres cubes de solution ont consommé, en moyenne :

Eprouvette n° 1	Eprouvette n° 2	Eprouvette n° 3
33,3	38,9	39,0

centimètres cubes d'hyposulfite de sodium.

L'acétylène brut a été purifié ainsi dans la première éprouvette ; l'acide chromique, cédant son oxygène, est réduit, tandis que le gaz épuré n'exerce plus aucune action sur la matière épurante, dont l'acide chromique se retrouve en totalité dans les deux autres éprouvettes. Nous avons ainsi prouvé que la matière épurante en question n'attaque pas l'acétylène pur.

Action de l'acétylène brut sur la matière épurante. — Il est évident, *a priori*, que l'acétylène brut doit diminuer la quantité d'acide chromique de la matière épurante, et cette considération est confirmée par l'expérience.

Dans deux essais indépendants l'un de l'autre, on a fait agir des volumes variables d'acétylène de com-

(1) *Ibidem*, p. 29. — (2) *Ibidem*, p. 19. — (3) *Ibidem*, p. 29.

(4) Quoi qu'en disent les auteurs, cette teinte verte est très gênante ; mais cet inconvénient n'a pas lieu en employant comme indicateur le chloroforme, bien plus sensible, du reste, que l'empois d'amidon. Il décèle la présence d'iode libre, même là où l'amidon reste tout à fait incolore. (*Note du traducteur*).

position connue sur la même quantité (25 grammes) de matière épurante, et on a déterminé la quantité d'hyposulfite consommé par litre de gaz.

1. 100 litres C^2H^2 renfermaient		0,154 gr. P. et 0,064 gr. S.
a)	7,5 » de ce gaz ont consommé . . .	35,9 cc. $Na^2S^2O^3$
b)	14,3 » » » » »	33,2 » »

Le titre de la matière avait donc diminué, par litre d'acétylène épuré, de :

a) 0,42 cc. $Na^2S^2O^3$ et *b*) 0,41 cc. $Na^2S^2O^3$.

Pour le deuxième essai, nous avons eu recours à un gaz de la composition suivante :

2. 100 litres C^2H^2 renfermaient		0,137 gr. P. et 0,016 gr. S.
	17,4 » de ce gaz ont consommé . . .	35,1 cc. $Na^2S^2O^3$

Le titre de la matière épurante devait donc diminuer de 0,22 cc. $Na^2S^2O^3$, par litre d'acétylène épuré.

Nous voyons donc, par les chiffres ci-dessus, que l'usure de la matière épurante est en relation intime avec la quantité de gaz à épurer et qu'elle est en raison directe de sa teneur en impuretés.

Ce fait constitue une preuve nouvelle en faveur de l'innocuité de la matière épurante à l'acide chromique sur l'acétylène pur. Nous avons aussi fait des essais pour voir de quelle manière notre matière épurante se comporte vis-à-vis de l'acétylène purifié par le chlorure de chaux, le chlorure cuivreux et le chlorure ferrique. A cet effet, l'acétylène à examiner passait, après sa sortie du gazomètre, à travers une éprouvette à dessécher les gaz, remplie de matière épurante en question, et ensuite à travers une petite éprouvette contenant 25 grammes de notre matière épurante à l'acide chromique. Après l'expérience, cette dernière a été titrée suivant le procédé décrit.

a) Acétylène épuré par le chlorure de chaux. — 15,1 litres C^2H^2 ont consommé 33,9 cc. $Na^2S^2O^3$, après épuration par $CaOCl^2$.

Le titre de la matière n'a donc pas subi de modification sensible (38,9 au lieu de 39), d'où il résulte que le chlorure de chaux élimine toutes les impuretés de l'acétylène.

b) Acétylène épuré par le chlorure cuivreux. — 24,6 litres C^2H^2 épuré par le chlorure cuivreux ont encore nécessité 38,3 cc. $Na^2S^2O^3$.

Le titre de la matière avait donc quelque peu rétrogradé (0,03 cc. par litre C^2H^2). Cette faible usure de matière épurante montre que le chlorure cuivreux enlève la plus grande partie des impuretés, mais qu'une petite quantité (combinaisons organiques sulfurées) en est éliminée seulement par la matière épurante à l'acide chromique.

c) Acétylène épuré par le chlorure ferrique. — 18,2 litres C^2H^2 épuré par Fe^2Cl^6 ont exigé 31,7 cc. $Na^2S^2O^3$.

Le titre de la matière avait donc diminué de 0,4 cc. par litre d'acétylène, ce qui est une preuve nouvelle en faveur de l'inactivité du chlorure ferrique. Et, en effet, l'épuration de l'acétylène brut n'a été déterminée que par l'acide chromique, vu que le résultat obtenu (0,4 cc. $Na^2S^2O^3$) est identiquement le même que celui fourni par l'épuration directe de l'acétylène employé.

Nous espérons avoir démontré ainsi l'inactivité des sels ferriques et chromiques, l'action épurante partielle des sels cuivreux et l'action épurante parfaite de la matière épurante à l'acide chromique.

Avant de terminer, nous croyons devoir ajouter encore qu'une solution d'acide chromique à 2 °/₀ n'exerce aucune action épurante sur l'acétylène brut, comme le soutient N. Caro. L'affirmation de cet auteur, que le sulfate ou l'acétate chromique est à même d'absorber les impuretés qui souillent l'acétylène est également erronée, de même que la remarque d'après laquelle que le chlorure cuivreux éliminerait les combinaisons organiques sulfurées de l'acétylène (1).

Fabrication du gaz à l'eau par le procédé de Dellwik, par G. Lunge (*Journ. für Gasbeleuchtung*, XLII, 593).

L'auteur résume tout d'abord les communications antérieures de Vivian B. Lewes et autres sur les générateurs de gaz à l'eau qui fonctionnent à Warstein (2). Il discute ensuite trois points intéressants relatifs à cette question :

1° Pourquoi les premiers inventeurs se bornaient-ils à réchauffer le générateur par combustion du coke à l'état d'oxyde de carbone seulement ?

2° Quels moyens Dellwik a-t-il adopté pour réaliser la combustion du coke à l'état d'acide carbonique, et non d'oxyde de carbone ?

3° Comment la théorie généralement admise de la combustion doit-elle être modifiée pour être applicable aux faits établis par Dellwik ?

Sur le premier point, M. Lunge prétend que les premiers inventeurs considéraient comme inévitable la production d'acide carbonique pendant la période de soufflage. Le réchauffage du four par soufflage d'air était très analogue à la conduite ordinaire du générateur Siemens, qui leur était familière. On essaya, à plusieurs reprises, d'utiliser cet oxyde de carbone produit pendant la période de soufflage, mais sans succès, en raison de son volume énorme et de sa trop faible teneur en gaz combustibles.

Pour répondre à la seconde question, l'auteur a visité lui-même l'installation de Warstein. Cette installation comprend 26 générateurs Dellwik, capables de produire 30 millions de mètres cubes de gaz à l'eau par an. On a fait une série d'essais, commencée à 8 h. 38 du matin et terminée à 2 h. 22 de

(1) *Zeitschrift für Calciumcarbidfabr.*, n° 43, p. 337, 1899.
(2) Voir également *Moniteur Scientifique*, janvier 1900, p. 5.

l'après-midi, au moyen d'un générateur capable de produire 100 à 120 mètres cubes de gaz à l'heure. Le générateur avait été mis en état au moment où commença l'essai. L'épaisseur du lit de combustible — aussi bien au début qu'à la fin de la marche — était de 1,20 m. Le générateur était muni de deux trémies de chargement, disposées de chaque côté du corps principal. Ces deux trémies communiquaient par deux conduites inclinées avec la partie supérieure de la chambre de combustion. Les trémies étaient ouvertes et les conduites remplies de coke jusqu'au niveau des valves toutes les trois phases, de manière que la chambre de combustion fût toujours pleine jusqu'à un niveau constant. L'appareil était muni de tuyères à vapeur, de conduites pour l'évacuation du gaz au sommet comme à la base, enfin de valves d'inversion permettant d'établir le courant gazeux à volonté de bas en haut ou de haut en bas.

On a fait 26 opérations complètes, d'une durée moyenne de 8 à 10 minutes chacune. Le soufflage d'air entre deux phases consécutives durait 105 secondes. On interrompait l'opération et l'on fermait l'arrivée d'air dès que la flamme d'un bec branché sur la conduite de sortie diminuait de hauteur par suite de la présence de grandes quantités d'acide carbonique et de vapeur d'eau. L'air était soufflé à la pression de 245-260 millimètres, et la pression des gaz résultant de la combustion (au-dessus de la couche de coke), variait de 105 à 115 millimètres. La chute de pression était donc de 140 à 150 millimètres d'eau.

Le combustible était maintenu au rouge clair. On a employé 245 kilos de coke au cours de cet essai, et l'on a obtenu 702 mètres cubes de gaz à l'eau (mesurés dans les conditions atmosphériques de l'opération. En faisant subir à ce chiffre une importante réduction, on trouve encore que la quantité de gaz produit représente 2,5 mc. par kilo de coke brûlé.

Le gaz à l'eau obtenu était de quantité normale. L'analyse faite sur un échantillon moyen a donné les résultats suivants :

Oxyde de carbone	39,65 %
Hydrogène	50,80 »
Méthane	0,82 »
Carbures C^nH^{2n}	0,05 »
Acide carbonique	4,65 »
Oxygène	0,20 »
Azote	3,83 »
	100,00 %

Le gaz de la période de soufflage a été analysé pour chaque opération. Il ne renfermait que des traces d'oxyde de carbone ; sa teneur en acide carbonique variait de 17 à 19 %, celle en oxygène de 1 à 2 %.

Pour répondre à la troisième question, l'auteur montre qu'un grand excès d'oxygène élève la température de dissociation au-dessus de la normale, et que la présence de cet excès d'oxygène entraîne la combustion complète de toute trace d'oxyde de carbone qui pourrait exister dans l'atmosphère du four pendant la période de soufflage. C'est précisément ce qui se passe dans le procédé Dellwik, pendant la période de soufflage.

Influence de l'acide carbonique sur le pouvoir calorifique et le pouvoir éclairant du gaz de houille et du gaz à l'eau carburé, par F. G. Dexter (*Journ f. Gasbeleucht.*, XLII, p. 883).

A quatre échantillons de gaz de houille et de gaz à l'eau carburé on a ajouté des quantités d'acide carbonique variant de 0 à 10 % en volume, et l'on a mesuré le pouvoir calorifique et le pouvoir éclairant des mélanges ainsi obtenus.

Les résultats sont consignés dans les tableaux ci-dessous :

Gaz de houille. — *Variation du pouvoir calorifique*

CO^2 %	Pouvoir éclairant 21,0 Kerzen (1)		Pouvoir éclairant 20,5 Kerzen		Pouvoir éclairant 20,0 Kerzen		Pouvoir éclairant 17,8 Kerzen	
0,0	5 895	perte = 11,0 %	5 860	perte = 14,0 %	5 860	perte = 16,0 %	5 790	perte = 21,0 %
2,5	5 719		5 683		5 613		5 472	
5,0	5 542		5 472		5 366		5 189	
7,5	5 260		5 260		5 154		4 907	
10,0	5 048		5 048		4 907		4 589	

Gaz a l'eau carburé. — *Variation du pouvoir calorifique.*

CO^2 %	Pouvoir éclairant 24,6 Kerzen		Pouvoir éclairant 28,7 Kerzen		Pouvoir éclairant 20,5 Kerzen		Pouvoir éclairant 13,3 Kerzen	
0,0	5 224	perte = 13 %	5 154	perte = 14 %	5 083	perte = 19 %	4 377	perte = 14 %
2,5	5 083		4 977		4 871		4 236	
5,0	4 907		4 766		4 624		4 060	
7,5	4 730		4 589		4 377		3 918	
10,0	4 589		4 413		3 908		3 777	

(1) La bougie allemande (*Kerzen*) vaut 0,132 bec Carcel ou 0,855 bougie de stéarine.

Gaz de houille. — *Variation du pouvoir éclairant.*

CO^2 %	Pouvoir éclairant 21,0 Kerzen	Pouvoir éclairant 20,5 Kerzen	Pouvoir éclairant 20,0 Kerzen	Pouvoir éclairant 17,8 Kerzen
0,0	21,0	20,5	20,0	17,8
2,5	19,3	18,8	18,4	15,8
5,0	17,6 perte = 32 %	17,1 perte = 33 %	16,6 perte = 33 %	13,9 perte = 43 %
7,5	15,8	15,4	14,9	12,1
10,0	14,1	13,7	13,3	10,1

Gaz a l'eau carburé. — *Variation du pouvoir éclairant.*

CO^2 %	Pouvoir éclairant 24,6 Kerzen	Pouvoir éclairant 20,5 Kerzen	Pouvoir éclairant 13,3 Kerzen
0,0	24,6	20,5	13,3
2,5	22,5	17,9	11,1
5,0	20,3 perte = 34 %	15,3 perte = 50 %	8,9 perte = 68 %
7,5	18,1	12,8	6,6
10,0	16,1	10,1	4,3

Détermination du benzol dans le gaz d'éclairage, par M. O. Pfeiffer (*Journal für Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung*, vol. XLII, p. 697).

L'analyse volumétrique des gaz ne permet point la séparation des hydrocarbures gazeux d'avec les vapeurs des hydrocarbures lourds, qui, réunis sous les noms d'éthylène et de benzol, sont les plus importants pour la connaissance du gaz d'éclairage. Parmi les nombreuses méthodes qui ont été proposées, c'est la méthode de Harbeck et de Lunge (1) qui mérite le plus de confiance. Elle est basée sur la séparation du benzol sous forme de produit binitré, et voici la manière dont il faut procéder. A l'aide d'un aspirateur, muni d'un thermomètre et d'un manomètre, on fait passer environ 10 litres de gaz à travers le mélange nitrant. Les gaz acides sont retenus dans des récipients remplis de potasse ou de soude caustique. Le mélange nitrant est versé sur une couche de glace, neutralisé à la soude et traité à l'éther. Après avoir chassé le dissolvant, le dinitrobenzol est desséché, à chaud ou dans le vide, et pesé. Mais le mélange nitrant absorbant une partie de l'oxyde de carbone, cette méthode ne donne pas des résultats tout à fait précis et il convient de la modifier de la manière suivante. L'unique appareil, destiné à la mesure et à la nitration du gaz, est constitué par un entonnoir séparateur de 3-4 litres, et exactement jaugé. Après y avoir introduit le gaz, on note la température et la pression, et on y laisse couler par le tube de vidange tourné vers le haut 10 centimètres cubes de liquide nitrant (acide nitrique de d. 1,52 et acide sulfurique concentré 1 : 1) : l'absorption de la vapeur de benzol est complète. On verse alors dans l'entonnoir 100 centimètres cubes d'eau, on agite bien, transvase dans un entonnoir séparateur plus petit, et neutralise l'acide au moyen de 40 grammes de soude cristallisée. On traite alors, à deux ou trois reprises différentes, par 50 centimètres cubes d'éther, et, après avoir chassé le dissolvant, on dissout le dinitrobenzol dans l'éther absolu, on filtre sur une couche de soude calciné, et la liqueur est reçue dans un petit cristallisoir. Après évaporation de l'éther, on dessèche sur l'acide sulfurique.

Pour transformer le poids du dinitrobenzol en pour cent (en volume) de vapeur de benzol, on se sert de la formule

$$\frac{36\,080}{J} \cdot g\,\frac{273 + t}{b} = \%\ \text{vapeur de benzol},$$

formule dans laquelle J représente la capacité du grand entonnoir séparateur, g le poids trouvé, t la température et b la pression.

On peut aussi déterminer, avec une approximation suffisante, la vapeur de benzol de la manière suivante. Il faut tout d'abord connaître le poids spécifique s des carbures d'hydrogène lourds, constante que l'on obtient en partant du poids spécifique S du mélange gazeux et de la teneur (en pour cent) en CO, CH^4... etc., d'après la formule

$$s = 100\,S - \left(CO.\ 0{,}9621 + CH^4.\ 0{,}5530 + H.\ 0{,}0692 + Az.\ 0{,}9701 + CO^2.\ 1{,}5197\ \frac{1}{C^nH^m}\right)$$

En désignant le volume total des hydrocarbures lourds par v, la vapeur de benzol contenue dans le gaz $= \frac{(5 - 0{,}9674)v}{1{,}7367}$ % en vol.

Utilisation du gaz de four à coke comme gaz d'éclairage, (*Stahl und Eisen*, XIX, 614).

On éprouve plus de difficulté à maintenir étanches les parois des fours à coke que dans le cas des cornues ordinaires de distillation. Cet inconvénient se traduit par un abaissement du pouvoir éclairant du gaz obtenu dans le premier cas.

(1) *Zeitschr. anorg. Chemie*, 1898, 16, 41.

Les résultats obtenus avec les fours à coke des charbonnages de Mathias Sinnes, lorsqu'on les compare aux résultats analytiques obtenus par Bunte avec le gaz de cornue, montrent que, dans les deux méthodes de distillation, le processus est sensiblement le même, la proportion d'hydrocarbures lourds et de méthane diminuant à mesure que la distillation avance, tandis qu'au contraire la proportion d'hydrogène suit une marche ascendante.

Les charbons riches en gaz donnent un coke inférieur, à moins qu'on ne les distille à une température supérieure de 200 ou 300° à la température habituelle. Dans ce cas, il faut donc brûler une plus grande quantité de gaz sous le four, et l'excès de gaz utilisable comme produit éclairant diminue en conséquence.

L'humidité que renferme le charbon joue également un rôle important. Une teneur en eau de 15 $^0/_0$ — ce qui n'a rien d'excessif — représente, pour une usine moyenne, 45 à 50 mètres cubes d'eau à évaporer par jour, ce qui correspond à une dépense de chaleur se traduisant par une forte diminution dans le rendement en gaz utilisable.

En raison des divergences considérables dans les qualités du gaz dégagé aux différentes phases de la distillation, on admet que, lorsque le coke peut être vendu à un bon prix sur le lieu même de production, il y a avantage à employer la méthode proposée par Grahn et Hegener. Elle consiste, comme l'on sait, à utiliser à l'éclairage les premières portions de gaz dégagé, qui sont précisément les plus carburées, et à utiliser au chauffage les dernières portions, qui sont les plus riches en hydrogène.

Récupération de l'azote dans la distillation de la houille, par W. C. Anderson et J. Roberts (*The Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, XVIII, p. 1099).

Les observations de MM. Anderson et Roberts peuvent se résumer dans les conclusions suivantes :

(1) Lorsque la houille est soumise à l'action de la chaleur, une partie de l'azote contenu dans les constituants azotés se dégage sous forme d'ammoniaque dans le gaz ; une autre partie va former des composés azotés dans le goudron, et le reste demeure fixé dans le résidu solide de coke.

(2) La proportion d'azote ainsi dégagé sous forme d'ammoniaque dépend : 1° de la constitution du composé azoté que renferme le charbon ; 2° de deux autres facteurs, qui sont : la quantité d'hydrogène disponible, susceptible de se combiner à l'azote, et la durée pendant laquelle le corps azoté est exposé à l'influence de l'hydrogène au delà d'une certaine limite de température.

(3) Le chauffage du corps azoté seul ne suffit pas à déplacer l'azote ; il faut encore l'action simultanée d'hydrogène ou de certains composés hydrogénés.

(4) L'azote libre que renferme le gaz provenant de la distillation de la houille représente parfois jusqu'à 25 $^0/_0$ de l'azote total du charbon ; cet azote libre provient de la dissociation de l'ammoniaque aux températures supérieures à 500° C.

(5) L'importance de cette dissociation est accrue par l'élévation de température et par l'augmentation de la durée pendant laquelle le gaz est exposé à l'action de la chaleur. Pour cette raison, et bien que, dans un four à coke, la charge soit soumise à un chauffage plus graduel que dans une cornue à gaz, la quantité d'ammoniaque récupérée peut être beaucoup moindre que dans ce dernier cas. En effet, dans le four à coke, l'ammoniaque dégagée de la partie inférieure de la charge est soumise aux conditions de dissociation pendant bien plus longtemps, puisqu'il lui faut traverser une couche très épaisse de coke portée à très haute température.

(6) Au haut-fourneau, l'oxyde de fer exerce une action décomposante sur l'ammoniaque à des températures relativement basses. Bien que, en raison de la descente graduelle et lente du charbon vers la région la plus chaude du fourneau, une proportion considérable d'ammoniaque puisse se former et se dégager avant que la limite de dissociation soit atteinte, néanmoins l'influence de l'oxyde de fer, qui se fait sentir à des températures beaucoup plus basses, peut parfois contrebalancer l'avantage des autres conditions favorables, et réduire fortement le rendement en sulfate d'ammoniaque.

Purification de l'acétylène, par N. Caro (*Jour. für Gasbeleuchtung*, XLII, 316).

L'auteur discute les assertions de F. Ullmann, qui contredisent les résultats de ses premières recherches [1]. Il montre que les essais d'Ullmann ont été faits sur de l'acétylène contenant le soufre à l'état organique, et le phosphore très probablement sous une forme analogue.

L'acétylène employé par l'auteur contenait de l'hydrogène sulfuré. Le gaz brut, par conséquent, n'est pas comparable dans les deux cas. Pour cette raison, et aussi par le fait qu'Ullmann a employé le kieselgahr imprégné de l'agent de purification, au lieu de placer celui-ci dans un laveur ordinaire, il n'est pas surprenant que les observations ne concordent pas.

L'auteur rappelle qu'il a déjà montré que la solution de chlorure cuivreux n'élimine pas certains composés organiques sulfurés que renferme parfois l'acétylène, et que la même remarque s'applique à l'acide chromique employé par Ullmann. Mais les composés sulfurés en question n'étaient pas les mêmes dans les deux cas.

L'auteur a observé de grandes divergences dans la nature des impuretés que contient l'acétylène brut. Il conclut qu'il ne faut pas tirer de conclusions générales des résultats d'une ou deux expériences isolées.

Réponse à la note précédente, par F. Ullmann (*J. f. Gasbeleuchtung*, XLII, 316).

L'acétylène obtenu par chute de carbure dans l'eau est toujours exempt d'hydrogène sulfuré. Or, c'est de cette manière qu'on prépare le plus généralement l'acétylène.

L'élimination de l'hydrogène sulfuré dans l'acétylène brut ne présente d'ailleurs aucune difficulté, puisqu'on peut lui appliquer les mêmes agents de purification qu'au gaz de houille.

(1) Voir l'article de F. Ullmann, p. 334.

Il n'y a aucune raison de supposer que l'acétylène brut contienne des composés organiques du phosphore.

Caro a montré qu'une solution d'acide chromique à 2 °/₀ purifie l'acétylène ; mais les expériences de l'auteur n'ont pas confirmé ces résultats.

Les résultats meilleurs obtenus par l'emploi de kieselguhr saturé d'acide chromique s'expliquent par le fait que la masse poreuse de la terre d'infusoires divise à l'infini le courant gazeux et présente une plus grande surface de contact que le liquide d'un laveur ordinaire. Les méthodes qui ont servi à prouver la valeur de l'acide chromique comme agent de purification ne sont donc infirmées en rien par les critiques de Caro.

Préparation d'une solution du chlorure cuivreux ammoniacal, au moyen de l'hydroxylamine, pour la recherche de l'acétylène, par L. Ilosvay von N. Ilosva (*Berichte*, XXXII, 2697).

L'hydroxylamine est une substance d'un emploi très commode pour la réduction du chlorure cuivrique en chlorure cuivreux. Mais la teinte du précipité produit par l'acétylène dans une semblable solution varie considérablement avec les proportions des constituants.

L'auteur propose de préparer les solutions destinées à la recherche de l'acétylène au moyen de l'une des trois formules suivantes :

(1) Chlorure cuivrique ($CuCl^2,3H^2O$), 0,75 gr. ; chlorure d'ammonium, 1,5 gr. ; ammoniaque (20 °/₀ AzH^3), 3 centimètres cubes ; chlorhydrate d'hydroxylamine, 2,5 gr.

(2) Nitrate cuivrique [$Cu(AzO^3)^2,5H^2O$], 1 gramme ; ammoniaque (comme ci-dessus), 4 centimètres cubes ; chlorhydrate d'hydroxylamine, 3 grammes.

(3) Se prépare comme dans la formule (2) en remplaçant le nitrate cuivrique par du sulfate de cuivre cristallisé.

Le sel de cuivre est dissous au moyen d'un peu d'eau dans une fiole de 50 centimètres cubes ; on ajoute l'ammoniaque goutte à goutte, puis le sel d'hydroxylamine ; on agite avec soin et l'on complète à 50 centimètres cubes. En quelques minutes la solution devient incolore, et est alors prête pour l'usage. Elle se conserve bien pendant 2 ou 3 jours ; mais, au bout de ce temps, sa sensibilité diminue graduellement.

On recherche l'acétylène dans le gaz d'éclairage en agitant quelques centimètres cubes de cette solution avec un demi-litre de gaz, ou bien en dirigeant le gaz dans un tube contenant de l'ouate ou du coton de verre imprégné du réactif.

La solution à base de nitrate est la plus sensible ; mais le précipité formé paraît être moins stable que celui obtenu avec les autres solutions.

Action de l'acétylène sur le cuivre, par H. Alexander (*Berichte*, XXXII, 2381).

L'acétylène, dirigé à froid sur du cuivre précipité pur, est sans action sur lui. Mais, lorsque la température est maintenue très exactement à 240-250° C., le gaz est absorbé, avec formation de petites quantités d'un liquide verdâtre, à odeur d'hydrocarbure, et d'une substance solide, brun clair, analogue à du liège, qui remplit graduellement et finit par obturer l'extrémité postérieure du tube.

Aucune trace d'acétylène n'a pu être obtenue de cette substance, qui n'est soluble dans aucun réactif. Chauffée à l'air, elle dégage des fumées jaunâtres, à odeur de goudron de bois, puis prend feu et brûle avec une vive incandescence. Elle contient environ 2 °/₀ de cuivre, que l'on peut d'ailleurs éliminer au moyen d'acide chlorhydrique et de chlorure ferrique sans altérer les propriétés de la substance.

De nouvelles expériences sont nécessaires pour déterminer la constitution de ce corps. Provisoirement, l'auteur admet que le cuivre joue le rôle de substance de contact et réalise la condensation moléculaire de l'acétylène sous forme de cet hydrocarbure analogue à du liège. L'hydrogène résultant de cette condensation ne se dégagerait pas à l'état libre, et contribuerait à la formation du liquide à odeur de pétrole dont il est parlé plus haut.

Récents développements de l'industrie de l'acétylène, par Lundstrœm (*Chem. Gesell. Stockholm*, 1899).

Comme résultat d'un grand nombre d'analyses, l'auteur indique les chiffres suivants pour la composition moyenne de l'acétylène fabriqué actuellement au moyen du carbure de calcium commercial :

	minimum	maximum
Hydrogène sulfuré	0,0	1,34
Ammoniaque	0,06	2,8
Hydrogène phosphoré	0,03	1,7
» silicié	0,0	0,8
» arsénié	0,0	0,004
Oxyde de carbone	0,0	1,48
Hydrogène	0,07	0,27
Azote	0,2	2,91
Oxygène	0,55	1,18

En cas de refroidissement insuffisant pendant la préparation, l'acétylène peut également contenir de la vapeur de benzine.

D'une façon générale, le carbure de calcium commercial fournit un gaz contenant 99,5 °/₀ d'acétylène et 0,5 °/₀ de gaz étrangers. L'oxygène et l'azote proviennent de l'air atmosphérique qui enveloppe

les morceaux de carbure. La présence d'hydrogène est due au calcium métallique formé par dissociation du carbure à température élevée. L'acétylène brut peut renfermer jusqu'à 20 % de ce gaz.

L'hydrogène silicié vient probablement de la silice que contient toujours la chaux employée ; quant à l'ammoniaque, elle provient de l'azoture de magnésium. Enfin, l'hydrogène sulfuré provient du sulfure d'aluminium et l'hydrogène phosphoré du phosphure de calcium.

Un grand nombre de méthodes ont été proposées pour la purification de l'acétylène. Lunge et Cedercreutz emploient le chlorure de chaux ; Frank propose des solutions acides de sels métalliques (chlorure ferrique ou chlorure cuivrique en solution chlorhydrique) ; Ullmann emploie une solution d'acide chromique et Stern fait barboter le gaz dans du pétrole, de l'alcool ou de la benzine. En pratique, presque toutes les impuretés sont absorbées par l'eau de chaux, et un lavage à l'eau suffit même, à moins que le gaz ne contienne une forte proportion d'hydrogène phosphoré, auquel cas une purification plus complète devient nécessaire. D'après l'auteur, la méthode de Frank serait préférable à toute autre.

Le carbure de calcium et l'acétylène ont trouvé d'assez nombreuses applications en dehors de l'éclairage, par exemple pour déshydrater complètement l'alcool. Dans ce cas, il faut employer le sulfate de cuivre anhydre pour absorber l'acétylène mis en liberté.

L'acétylène peut également servir à la préparation d'un noir de fumée extrêmement fin. Sœderbaum l'emploie encore à la séparation quantitative du cuivre d'avec le zinc, le cadmium et l'arsenic.

Enfin, on a construit des brûleurs Bunsen permettant d'appliquer l'acétylène au chauffage.

Purification de l'acétylène au moyen de solutions acidifiées d'acide chromique (*J. f. Gasbeleuchtung*, XLII [12], p. 198).

On a émis des doutes sur l'efficacité du procédé Ullmann pour la purification de l'acétylène au moyen d'une solution acidifiée d'acide chromique. L'inventeur publie les résultats d'essais effectués par le Dr Wachs, de Carlsruhe, et qui prouvent cette efficacité.

Deux colonnes en verre, de 40 centimètres de hauteur, ont été chargées de pierre ponce imbibée d'une solution obtenue en dissolvant 1 partie d'acide chromique cristallisé dans 2 parties d'acide acétique à 50 %. On a fait passer dans ces colonnes de l'acétylène contenant 0,5066 gr. de phosphore par mètre cube ; puis, le gaz était conduit dans une colonne de plus petite dimension, remplie de chaux et de sciure de bois, de manière à retenir toute trace d'acide acétique entraîné par vaporisation. Le gaz ainsi purifié ne contenait plus trace de phosphore, quand la vitesse d'écoulement était de 29 litres à l'heure. A une vitesse de 119 litres à l'heure, c'est-à-dire bien supérieure à celle prescrite par l'auteur, le gaz sortant renfermait encore une petite quantité de phosphore.

Le pouvoir éclairant du gaz a été déterminé avant et après purification ; il était sensiblement le même.

On a remarqué que 5,5 gr. d'acide chromique suffisaient à purifier 1 mètre cube d'acétylène, et que les frais de purification par cette méthode représentaient 0,3 % du prix du carbure employé à la production du gaz.

On a prétendu que le procédé Ullmann ressemble au procédé Frank pour la purification de l'acétylène. Ullmann prétend, au contraire, que les solutions acidifiées de sels métalliques qu'emploie Frank retiennent les impuretés, grâce à la formation de composés insolubles ou non volatils avec les métaux. L'acide chromique agit tout autrement : il oxyde les impuretés au lieu de former des précipités avec elles.

On a également soutenu que, dans le procédé Ullmann, le corps actif n'est pas l'acide chromique, mais une solution de chromate chromique. D'après Ullmann, une semblable solution n'existe pas, car, si par cas elle prenait naissance, elle se décomposerait aussitôt en acide chromique actif et en sel de chrome inactif. De plus, les essais ont montré qu'une solution acidifiée d'alun de chrome n'élimine pas complètement les impuretés de l'acétylène.

Comme conclusion, on peut dire que l'estimation des frais de purification de l'acétylène faite jusqu'ici pour les différents procédés est inexacte, parce qu'on n'a donné ni l'analyse de gaz brut, ni sa vitesse d'écoulement, et qu'en outre la pureté du gaz obtenu n'a pas été prouvée par des essais dignes de foi.

Comme réactifs, pour déterminer le degré de pureté de l'acétylène, Ullmann recommande :

1° Une solution aqueuse ou faiblement acide d'acétate de plomb à 10 %.

2° Une solution de 1 partie de bichlorure de mercure dans 10 parties d'acide chlorhydrique à 10 %.

Le gaz est dirigé dans deux flacons laveurs contenant respectivement l'une et l'autre de ces solutions. S'il est imparfaitement purifié, il se forme des anneaux blancs sur les tubes d'arrivée du gaz, et, finalement, les solutions se troublent.

Purification de l'acétylène, par Pfeiffer (*Journal für Gasbeleuchtung*, LXII, p. 551).

L'usine à acétylène, qui livre ce gaz à l'administration des chemins de fer de l'Etat hongrois, avait d'abord employé le chlorure de chaux comme matière épurante. Elle utilise maintenant un mélange de chlorure de chaux et de plombate de soude contenant un excès d'alcali. Le chlorure de chaux seul peut, en effet, déterminer l'inflammation de l'acétylène par suite de la mise en liberté de chlore.

Un épurateur chargé du nouveau mélange a été ouvert 10 heures après avoir été mis en fonctionnement. Lorsqu'on eut enlevé la grille supérieure, qui était recouverte de chaux, une combustion spontanée se produisit, et une longue flamme s'échappa de l'appareil ; mais il n'y eut pas d'explosion.

Dans les conditions ci-dessus, on peut donc dire que le nouveau mélange ne présente pas de danger ?

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 5 mars. — M. Picard présente à l'Académie le tome II de son ouvrage « Sur la théorie des fonctions algébriques de deux variables ».

— Sur la symétrie tétraédrique du globe terrestre. Note de M. de Lapparent.

— Observations à propos de la note de M. de Lapparent, par M. M. Bertrand.

— Préparation et propriétés d'un perfluorure de manganèse. Note de M. Moissan.

— Par l'action du fluor sur le manganèse, sur le chlorure et surtout sur l'iodure de manganèse, on peut préparer un perfluorure de manganèse anhydre répondant à la formule Mn^2F^6. Le nouveau composé semble se comporter comme une combinaison de fluor et de fluorure manganeux, ce qui expliquerait sa grande activité chimique. (M. Moissan semble considérer cette propriété comme appartenant au seul fluorure de manganèse. Tout le monde sait cependant que, dans la préparation du chlore par le bioxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique, il se forme un perchlorure qui, à chaud, se décompose en donnant du chlore. Il est facile de se rapporter, à ce sujet, au travail de Nicklès publié dans le tome LX des Comptes rendus et à celui de Dumas sur le perchlorure de manganèse, publié dans les *Annales de physique et chimie*, t. XXXVI.

— Four tubulaire à températures fixes se réglant à volonté. Note de M. A. Gautier.

Ce four est en terre réfractaire et se compose de deux parties ; l'une, qui en constitue le fond, est une gouttière d'argile d'une seule pièce, demi-cylindrique ; l'autre est formée de briquettes mobiles comme celles des grilles à combustion auxquelles ce four ressemble. La partie essentielle est constituée par un manchon de fer de 1 centimètre d'épaisseur qu'entourent les flammes ; dans ce manchon, on place un tube en porcelaine ou en verre. Les briquettes mobiles forment de leur côté une sorte d'enveloppe extérieure au manchon de fer dont elles sont séparées par un espace que traversent les flammes produites par un nombre plus ou moins grands de becs Bunsen. L'appareil est couronné par une cheminée en tôle. Le manchon de fer repose par ses deux bouts sur deux petites pièces d'argile posées chacune aux deux extrémités de la gouttière formant le fond du four. Cette disposition du tube métallique permet d'obtenir une température très uniforme. Quand on veut entretenir longtemps ce four à une même température, il est nécessaire de faire passer le gaz qui arrive aux brûleurs non seulement dans le régulateur général du laboratoire, mais aussi dans un second régulateur de pression un peu sensible.

— Morphologie de la ceinture pelvienne chez les amphibiens. Note de M. Arm. Sabatiér.

— M. Emile Fischer est nommé Membre Correspondant pour la section de Chimie.

— Sujet du Concours pour le prix Fourneyron en 1901 : « Etude théorique ou expérimentale sur la turbine à vapeur. »

M. Guépin adresse une note portant pour titre : « Atrophie et hypertrophie prostatique. »

M. Berthelot présente à l'Académie des recherches sur l'histoire des machines de guerre et des arts mécaniques au moyen âge.

— M. le Général Sebert dépose sur le bureau de l'Académie les Comptes rendus du congrès tenu au mois de septembre 1899 à Boulogne-sur-Mer, par l'Association française pour l'avancement des sciences.

— Observation de la comète Giacobini (1900-α), faites à l'observatoire d'Alger à l'équatorial coudé de 0,318 m. d'ouverture par MM. Rambaud et Sy.

— Nouvelles déterminations de la pesanteur. Note de M. J. Collet.

— Sur une théorie des systèmes d'équations aux différentielles totales du second ordre. Note de M. Ernest Pascal.

— Sur la charge électrique des rayons déviables du radium. Note de M. et Mme Curie.

Le rayonnement du radium comprend deux groupes de rayons bien distincts : les rayons déviés dans un champ magnétique et les rayons non déviés dans un champ magnétique. L'expérience démontre que les rayons déviables du radium sont chargés d'électricité négative, ce qui les rapproche des rayons cathodiques.

— Dissymétrie dans l'émission polarisée d'un tube de Geissler soumis à l'action d'un champ magnétique. Note de M. Dongier.

— Sur la constitution des raies jaunes du sodium. Note de MM. Fabry et Perot.

M. Michelson, dans ses recherches sur les radiations du sodium, était arrivé à des résultats très variables ; cependant il avait annoncé que chacune des races D^1 et D^2 pouvait être double. Or, ce résultat n'est qu'apparent, le dédoublement de chacune des raies jaunes du sodium est dû simplement à un renversement.

— Sur le spectre des aurores boréales. Note de M. Paulsen.

— Sur la préparation des phosphures de fer, de nickel, de cobalt et de chrome. Note de M. Maronneau.

Par l'action du phosphure du cuivre fondu au four électrique sur le fer, le nickel, le cobalt et le chrome, on obtient des phosphures de ces métaux répondant aux formules Fe^2P, Ni^2P, Co^2P, CrP. Ces corps ont déjà été obtenus par d'autres procédés.

— Sur l'eugénol, le safrol et la propylpyrocatéchine, Note de M. Delange.

La propylpyrocatéchine se prépare au moyen de l'eugénol que l'on transforme en dérivé méthylé. L'allylvératrol ainsi obtenu est isoméré par la potasse alcoolique pour donner du propénylvératrol qui, traité par le sodium en présence de l'alcool absolu, fournit le propylvératrol. Ce dernier est transformé en propylpyrocatéchine par déméthylation. On peut au moyen du safrol arriver à préparer la propylpyrocatéchine. Il suffit de le transformer en isosafrol, puis de traiter ce dernier par l'hydrogène

naissant. La propylpyrocatéchine cristallise en aiguilles et fond à 60°. Elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et en général dans tous les solvants organiques. Sa solution aqueuse fournit avec le perchlorure de fer une coloration bleu-verdâtre qui passe au rouge vineux par le carbonate sodique. Le nitrate d'argent ammoniacal est réduit immédiatement à froid par la propylpyrocatéchine.

— Sur la diazotation de la safranine. Note de M. Jaubert.

La safranine du commerce, c'est-à-dire celle qui fournit des sels monoacides rouges, diazotée dans les conditions ordinaires de la diazotation, ne donne qu'un dérivé mono-diazoïque et par cela même possède la formule paraquinoïde. Les sels bleus ne contiennent aussi qu'un seul groupe aminodiazotable, tandis que les sels verts qui sont triacides donnent un tétrazo et répondent à la structure orthoquinoïde d'une base azonium.

— Nouvelle méthode pour mesurer la sensibilité tactile de pression des surfaces cutanées et muqueuses. Note de MM. Toulouse et Vaschide.

— A propos de l'alternance physiologique des reins. Note de MM. Bardier et Frankel.

— Le glycogène hépatique pendant la grossesse. Note de MM. Charrin et Guillemonat.

— M. L. Levat adresse une note intitulée : « Loi de formation de la somme des carrés des nombres 1 à 10^n. »

— M. Ch. Duprat adresse une note relative à des météores lumineux qui auraient été observés en plein jour à Basse-Terre (Martinique) le 16 décembre 1899.

Séance du 12 mars. — Notice sur les travaux d'Eugène Beltrami par M. Maurice Lévy. L'Académie des sciences vient de perdre à un âge peu avancé, car il est né le 16 novembre 1835, l'un de ses correspondants les plus marquants et les plus sympathiques : Eugène Beltrami, professeur du cours de physique mathématique à l'Université de Rome, président de l'Académie royale *dei Lincei*, associé étranger de la Société royale de Gœttingue, correspondant de l'Académie de Berlin, de l'Académie de Liège, etc. Ses travaux sont nombreux et variés, quelques-uns sont classiques, tous sont instructifs. Son gros œuvre porte naturellement sur les diverses branches de la physique mathématique qu'il a successivement professées aux Universités de Pavie et de Rome : la théorie mathématique de l'élasticité, la théorie mathématique de l'électricité, l'hydrodynamique et diverses questions de haute mécanique. Mais il a cultivé avec non moins de succès la géométrie et l'analyse pures et bien avant d'avoir été élu correspondant dans la section de mécanique, il avait été présenté, pour ce titre, par la section de géométrie.

— Sur l'appareil sexuel et la double fécondation chez les tulipes. Note de M. Guignard.

— Sur les travaux de reconnaissance exécutés par les ingénieurs russes par la méthode photographique. Note de M. Laussedat.

— Sur une nouvelle réaction que présentent certaines aldéhydes aromatiques vis-à-vis du bornéol sodé. Note de M. Haller.

Quand on traite une solution de camphol sodé dans l'éther de pétrole par de l'aldéhyde benzoïque, le mélange s'échauffe, et lorsque la réaction est terminée on neutralise par l'acide acétique glacial. On décante, on lave la solution éthérée avec du carbonate de solution pour enlever l'acide benzoïque et l'on distille. On élimine ainsi la majeure partie du bornéol et d'une huile qui l'accompagne, et il reste dans la cornue du benzylidène camphre qu'il suffit de faire cristalliser. Dans cette réaction l'oxygène de l'aldéhyde semble donc s'être porté sur le camphol pour produire du camphre tandis que le résidu benzylidénique s'unit au camphre ainsi formé. D'autres aldéhydes aromatiques produisent la même réaction. L'aldéhyde méthylsalicylique donne avec le bornéol sodé gauche de Ngai un méthylsalicylidène camphre fusible à 92-94°, $\alpha_D = -414°,58'$. L'amylidène camphre fond à 125° $\alpha_D = -528°,17'$, le pipéronylidène camphre gauche fond à 159°5 ; $\alpha_D = -393°,8$.

— M. Masure adresse un mémoire intitulé : « Recherches expérimentales sur les fermentations des moûts de raisin frais, en cuves fermées à l'accès de l'air, en cuves ouvertes à orifice étroit, et en cuves largement ouvertes à l'air. »

M. le secrétaire perpétuel signale l'ouvrage de MM. Le Chatelier et Boudouard, intitulé : « Mesure des températures élevées » et une brochure de M. Henry, ayant pour titre : « Stas et les lois des poids. »

— Sur une application de la méthode des approximations successives. Note de M. Davidoglou.

— Sur la détermination des points de repère dans le spectre. Note de M. H. Hamy.

— Théorie des hélices propulsives. Note de M. Rateau.

— Sur les moteurs à gaz à explosion. Note de M. Marchis.

— Sur l'étude expérimentale de l'excitateur de Hertz. Note de M. Swyngedauw.

— Sur la capacité des conducteurs symétriques soumis à des tensions polyphasées. Note de M. Ch. Eug. Guye.

Pour un conducteur de ligne polyphasée, le rapport de la charge au potentiel du conducteur demeure constant quel que soit l'instant considéré. Ainsi se trouve définie la capacité d'un conducteur de ligne polyphasée, ce qui permet de calculer directement le courant de charge du conducteur.

— Sur le volume minimum des fluides. Note de M. Daniel Berthelot.

Il résulte de cette note la conclusion résumée ci-après : c'est que les écarts constatés jusqu'ici dans la loi des états correspondants disparaissent si l'on compte la valeur des fluides, non à partir de zéro, mais à partir des covolumes, et si l'on adopte pour chaque corps un zéro spécial de la température.

— Action de l'eau oxygénée sur la baryte. Note de M. de Forcrand.

Lorsqu'on fait réagir sur de la baryte des quantités croissantes d'eau oxygénée allant de 1/2 à 30 molécules, il semble se former dans les solutions ainsi obtenues deux combinaisons successives, l'une très riche en eau oxygénée, et qui n'a pas été isolée, l'autre qui correspondrait à BaO, $2H^2O^2$. Celle-ci est

sans doute le composé défini BaO^2, H^2O^2 ou BaO^3H^2O qui a été étudié il y a vingt ans par MM. Schœne et Berthelot. On peut considérer ce corps comme un monodehydroxylate $\frac{BaO}{2}$ — OH ou plutôt

$$Ba \langle {}^{O - OH}_{O - OH} .$$

Sous cette dernière forme sa constitution paraît analogue à celle de l'acide sulfurique Comme lui, il doit être diacide, mais d'acidité naturellement très faible. Lorsqu'on ajoute de la baryte dissoute à la dissolution de ce composé, on sature précisément les deux OH et l'on revient au système $Ba \langle {}^{O - O}_{O - O} \rangle Ba$ ou plus simplement $2BaO^2$ ou $2BaO + 2H^2O^2$. Cette réaction dégage + 0,899 cal ; la moyenne est de + 0,45 cal pour chacun des deux OH du composé BaO^4H^2. C'est une valeur acide très faible, plus grande cependant que celle de l'eau et des alcools monoatomiques, voisine de celle du glycol ou de la glycérine. Il apparaît donc à l'état dissous, avec les allures d'un glycol. Quant à la valeur acide des fonctions du diacide H^2O^2 elle est égale à 2,75 cal. Aucun alcool ne donne des nombres aussi élevés ; en sens inverse les phénols sont tous plus acides. Or, l'eau oxygénée est formée uniquement de deux oxhydryles.

— Réponse à M. D. Tommasi à propos de sa remarque récemment insérée aux « Comptes rendus » ; par M. Tommasina.

L'auteur n'admet pas la revendication de priorité faite par M. Tommasi à propos de sa note du 5 février dernier.

— Sur la formation électrolytique du chlorate de potassium. Note de M. Brochet.

En somme, le chlorate de potassium se forme toujours par réaction secondaire, le résultat de l'électrolyse étant uniquement l'hypochlorite. Cet hypochlorite se forme en utilisant la quantité totale d'électricité fournie à l'appareil. Ce sel est réduit en grande partie au fur et à mesure de sa formation. l'addition de chromate, évite, dans certains cas, cette réduction. Dès qu'il a atteint une certaine concentration, ce qui se produit d'autant plus vite lorsqu'il y a du chromate ; il se transforme proportionnellement en chlorate. Cette oxydation de l'hypochlorite pour donner du chlorate a lieu avec dégagement d'oxygène.

— Solubilité de la benzophénone. Note de M. Darien.

Il résulte de cette note que les meilleurs des solvants de la benzophénone à la température ordinaire (+ 15° à + 17°C) sont le benzène, le nitrobenzène, le sulfure de carbone, le toluène, le chloroforme ordinaire et le xylène blanc du commerce. Il faut 1,3 cc. à 2,6 cc. d'un de ces agents de dissolution pour dissoudre un gramme de benzophénone.

— Acide diméthylamidobenzoylbenzoïque dichloré 1 : 2 : 3 : 4 : Note de M. E. Séverin.

L'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque dichloré 1 : 2 : 3 : 4 : s'obtient en faisant réagir la diméthylaniline sur l'acide dichlorophtalique anhydre en présence du chlorure d'aluminium. L'acide ainsi obtenu cristallise en paillettes jaunes, fusibles à 222°C. En le chauffant au bain-marie pendant trois heures avec trois parties d'anhydride acétique, on obtient l'anhydride acétyldiméthylamidobenzoylbenzoïque dichloré. Paillettes blanches fusibles à 170°C. L'éther méthylique s'obtient en chauffant l'anhydride mixte ci-dessus avec du méthylate de sodium. Cristaux blancs fusibles à 160°C. L'éther éthylique se prépare de même. Aiguilles fondant à 156°C. Le dérivé nitrosé se prépare par l'action du nitrite de sodium sur l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque dichloré. Aiguilles jaunes fusibles à 165°C.

— Sur les acétals de phénols. Note de M. R. Fosse.

L'auteur ayant obtenu les acétals du binaphtol par l'action du binaphtalate de sodium sur les chlorures aldéhydiques a cherché à préparer par cette méthode des acétals inconnus. Il a obtenu, en chauffant à 120°C en tube clos 2 molécules de phénol avec 2 molécules de potasse en solution aqueuse et 1 molécule de chlorure d'éthylidène, l'éthènedioxydiphényl non symétrique. C'est un liquide huileux légèrement ambré entraînable par la vapeur d'eau. Il bout entre 174° et 176°C sous 27 millimètres.

On a préparé de la même manière l'acétal du naphtol α. Aiguilles fusibles à 117°C.

— Remarques sur les transformations de la matière organique pendant la germination. Note de M. G. André.

La régénération des albuminoïdes insolubles se produit, comme M. Prianischnow vient de le montrer, aussi bien aux dépens de l'asporagine que de l'azote des acides amidés, l'action de ceux-ci pouvant être prépondérante. Ce relèvement dans le poids de l'azote soluble coïncide également avec le moment où la plantule commence à absorber l'acide phosphorique, dont le taux était jusque-là à peu près invariable. Quant aux hydrates de carbone, ils diminuent ; la cellulose augmente avec une grande régularité.

— Les hydrates de carbone de réserve des graines de luzerne et de fenugrec. Note de MM. Bourquelot et Hérissey.

Les hydrates de carbone de réserve des graines de luzerne et de fenugrec sont, comme ceux des albumines des graines de caroubier et de canéficier, des mannogalactanes. Ces hydrates de carbone diffèrent les uns des autres par leur composition et leur propriétés. La séminase les hydrolyse, les uns et les autres, en donnant naissance à des sucres réducteurs assimilables.

— Localisation de la myrosine et de la gomme chez les *Moringa*. Note de M. Jadin.

— Sur l'origine et les enchaînements des Arthropodes de la classe des Onychophores (*Peripatus* et formes voisines). Note de M. Bouvier.

— Etude anatomique des organes générateurs mâles des Coléoptères à testicules composés et fasciculés. Note de M. L. Bordas.

— Sur quelques nouvelles bactériacées de la houille. Note de M. Renault.

— Sur les types régionaux des gîtes métallifères. Note de M. de Launay.

— Synthèse des voyelles. Note de M. Marage.

— Nouveau stéréomètre permettant la détermination de trois coordonnées rectangulaires d'un point quelconque d'un objet radiographié stéréoscopiquement. Note de MM. T. Marie et H. Ribaut.

— Influence anodique sur la conductibilité nerveuse chez l'homme. Note de M. S. Leduc.

— Contribution à l'étude des relations entre la constitution chimique et l'action physiologique des dérivés alkylés des alcaloïdes. Note de M. Rosenstein.

Jusqu'à nouvel ordre on peut admettre que la paralysie produite par les bases quaternaires est due non pas à la fixation de un ou de plusieurs alkyles à l'atome de l'azote nucléaire, mais à la disposition atomique particulière propre aux bases quaternaires. Quant au changement dans l'action physiologique produit par la fixation de un ou de deux radicaux alkyliques à l'azote nucléaire, on ne peut à l'heure actuelle faire aucune généralisation.

M. Edm. Bénel adresse une note relative à une « Modification à apporter à l'interrupteur Faucault, et destinée à donner, dans les bobines de Rhumkorff, l'inversion du courant inducteur.

— M. Phipson adresse une note sur la nature de l'argon.

Séance du 19 mars. — Forces liées à l'état d'élasticité parfaite que la contraction dynamique crée dans la substance musculaire. Travail physiologique intime constitué par cette création ; par M. A. Chauveau.

MM. Cornu, Lœwy, Darboux, Van Tieghem, A. Milne-Edwards, Berthelot, sont nommés Membres de la commission chargée de préparer une liste de candidats à la place d'Associé étranger devenue vacante par suite du décès de sir Frankland.

M. le secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance 1° le premier volume de l'ouvrage de M. W Obroutchef. « L'Asie centrale, la Chine septentrionale et le Nan-Shan » Saint-Pétersbourg 1900 ; 2° une brochure du P. Juan Doyle, sous-directeur de l'observatoire de Manille. « Les typhons de l'Archipel des Philippines et des mers environnantes en 1895 et 1896 ; » 3° un volume de Mme Clémence Royer : « La constitution du monde dynamique des atomes. »

— Sur les équations aux dérivées partielles du second ordre linéaires et à coefficients constants. Note de M. J. Coulon.

— Sur les systèmes diférentiels à points critiques fixes. Note de M. Paul Painlevé.

— Sur la télégraphie multiple ; relai télémicrophonique différentiel. Note de M. E. Mercadier.

— Relations entre la conductibilité électrolytique et le frottement interne dans les solutions salines. Note de M. P. Massoulier.

La proportionnalité entre la résistance électrique et le frottement interne se vérifie surtout bien dans le cas de solutions aqueuses étendues de chlorures, bromures et iodures de potassium et de sodium, solutions pour lesquelles l'ionisation est à peu près invariable, puisqu'elle est presque complète. Les mélanges d'eau et de glycérine permettent d'obtenir des variations considérables des quantités à mesurer, et pourront être utilisées avec avantage.

— Sur un thermomètre en quartz, pour haute température. Note de M. A. Dufour.

Pour obtenir un thermomètre en quartz pour hautes températures, on utilise la propriété que possède ce corps de fondre à la pointe du chalumeau oxhydrique et de se ramollir dans la flamme. On peut prendre comme corps indicateur de l'étain, qui permet de construire un thermomètre allant de 240° à 580°. Ces thermomètres trouveront certainement une application dans l'étude des tubes à spectroscopie qui, lorsqu'ils sont en verre, présentent un obstacle sérieux dû sans doute aux gaz qui se dégagent du verre.

— Fluorescence de certains composés métalliques soumis aux rayons de Röntgen et Becquerel. Note de M. Bary.

Les mêmes familles de corps qui donnent des sels phosphorescents à la lumière donnent aussi des composés que rendent lumineux les rayons X et les rayons Becquerel ; tels sont les résultats obtenus sur les nouvelles radiations, comparés à ceux signalés par E. Becquerel.

— Sur les peroxydes de baryum hydratés. Note de M. de Forcrand.

Lorsqu'on exagère l'excès d'eau oxygénée dans l'action de ce corps sur la baryte, on obtient des composés plus oxydés encore que le trioxyde, mais de plus en plus instables. Ils sont d'ailleurs tous hydratés, le nombre des molécules d'eau ayant à peine diminué, même dans ce dernier cas.

— Sur la séparation des terres rares. Note de M. Chavastelon.

On peut séparer les terres rares par les deux procédés suivants : 1° précipitation simultanée du cérium, du lanthane et du didyme ; 2° précipitation simultanée du lanthane et du didyme seulement.

Premier procédé. — Si, dans un excès d'une solution saturée, chaude ou froide, de sulfite neutre de sodium on verse, en agitant, la solution saline, neutre, des différents métaux rares, le cérium, le lanthane, le didyme sont précipités à l'état de sulfites neutres insolubles dans un excès de sulfite alcalin. La presque totalité du thorium est en solution.

L'oxyde de thorium qu'on en retire ne renferme qu'une très faible proportion des autres métaux rares ; sa précipitation par l'eau oxygénée est dès lors très facile. Le mélange des sulfites insolubles recueillis par filtration est transformé en un mélange de chlorures, dissous par addition d'acide chlorhydrique. Dans la solution des chlorures, l'eau oxygénée précipite le thorium entraîné et, dans la liqueur filtrée à nouveau, l'ammoniaque précipite les autres oxydes. Ces oxydes lavés sont mis en contact avec un excès de bicarbonate alcalin et brassés, au sein de la liqueur, par un courant d'acide carbonique. Le peroxyde de cérium seul se dissout et colore la liqueur en brun. Si le résidu insoluble est encore coloré on décante la liqueur brune et l'on ajoute une nouvelle quantité de bicarbonate dissous, on répète l'opération jusqu'à ce que le précipité restant soit parfaitement blanc ou blanc rosé. Il se peut aussi, si la peroxydation de l'oxyde de cérium a été incomplète, que du carbonate céreux reste mélangé à ceux de lanthane et de didyme. On le vérifie par addition au précipité de quelques

gouttes d'eau oxygénée ; l'apparition d'une teinte brune, même légère, révèle sa présence. Dans ce cas, on ajoute encore un peu d'eau oxygénée, on élimine l'excès par filtration, on lave le précipité à l'eau distillée, et on le reprend par du bicarbonate alcalin dissous. Finalement le mélange des carbonates doubles de lanthane, de didyme et de sodium, cristallisés et purs de cérium, est isolé par filtration. Une trace de cérium dans un sel de lanthane ou de didyme peut être ainsi mise en évidence et séparée des autres métaux. Tout le cérium que renferme la liqueur brune est précipité en jaune clair par la potasse ou la soude, en orangé brun par l'eau oxygénée.

Le précipité floconneux brun séparé par l'eau oxygénée en excès est, peu après sa formation, lavé à l'eau distillée jusqu'à cessation de précipité de la liqueur filtrée par le chlorure de baryum (carbonate alcalin) et par le nitrate d'argent (chlorure que renferme l'eau oxygénée). Il est soluble dans les acides avec dégagement d'acide carbonique et il produit avec l'acide chlorhydrique un dégagement de chlore. Ses solutions sont jaunes à froid et incolores à chaud. Le composé est donc un carbonate cérique non encore signalé.

Second procédé. — Si, au mélange des oxydes, obtenu par addition, à la solution saline des métaux rares, d'ammoniaque et d'eau oxygénée, on applique le traitement aux bicarbonates alcalins, l'oxyde de thorium et l'oxyde cérique se dissolvent seuls. On les reprécipite ensemble par la potasse ou la soude; l'action ultérieure de l'acide sulfureux les transforme en un mélange d'oxydes au minimum de sulfites ou de bisulfites que l'on dissout dans l'acide chlorhydrique. On sépare dans cette solution l'oxyde de thorium par l'eau oxygénée. On peut aussi, dans la liqueur brune du traitement précédent, ne contenant plus que le thorium et le cérium dissoudre du carbonate de soude en quantité telle que la solution, par l'action ultérieure de l'acide sulfureux, soit assez concentrée pour dissoudre tout le thorium. Il faut seulement, tandis qu'on ajoute l'acide sulfureux, agiter constamment et éviter la formation de bisulfite, car le sulfite de cérium est soluble à froid dans le bisulfite alcalin ; celui de thorium, au contraire, commence déjà à se précipiter à froid.

— Réactions chimiques produites dans une solution ; tension de vapeur du dissolvant. Note de M. A. Ponsot.

Lorsque des réactions spontanées et limitées, effectuées à température et à pression constante entre des corps dissous ou mélangés, modifient un système homogène ou hétérogène :

1° Elles accroissent jusqu'à une valeur maximum, la tension de vapeur du dissolvant, lorsqu'il ne prend part à aucune réaction. 2° Elles accroissent jusqu'à une valeur maximum la tension de vapeur d'un des corps réagissants lorsque ce corps est produit dans la réaction, et inversement.

— Sur la recherche, le dosage et les variations de la cystine dans les eaux contaminées. Note de M. Causse.

Le chloromercurate de p-diazobenzosulfonate de sodium donne avec la cystine une coloration jaune orange, dont l'intensité est proportionnelle à la teneur en cystine. Ce réactif se prépare de la façon suivante. On dissout 50 grammes de p-amidobenzènesulfonate de sodium dans environ 1 litre d'eau distillée, on décolore au noir et l'on filtre ; d'autre part, on prépare 2 solutions saturées à froid, l'une de bichlorure de mercure, et l'autre de chlorure de sodium, on verse 1 litre de sublimé dans la solution de p-amidobenzènesulfonate ; il se fait un précipité blanc, cristallin, ténu, qu'on laisse déposer et lave à l'eau distillée, et lorsque le précipité est rassemblé on ajoute un demi-litre de solution de chlorure de sodium. Le chloromercurate se dissout lentement. Au bout de deux jours de contact on obtient une liqueur incolore qui se conserve plusieurs mois si l'on a soin d'éviter la présence de matières organiques. Sur la combinaison mercurielle ainsi préparée, il faut faire agir une solution diazotante ; on la prépare en dissolvant 4 grammes de nitrite de potassium dans 1 litre d'eau. Enfin on doit se procurer une solution saturée d'acide sulfureux exempte de composés nitrés. Pour se servir de ce réactif, on mesure dans un flacon à l'émeri 100 centimètres cubes d'eau à analyser, on ajoute successivement 5 centimètres cubes de chloromercurate, 2 centimètres cubes de nitrate (?) de potassium et 15 gouttes d'acide chlorhydrique normal : on agite, on ferme le flacon que l'on place dans un lieu obscur. Il se développe progressivement et lentement une coloration jaune; si l'eau est cystinée, il se produit simultanément une coloration orangée qui atteint son maximum au bout de 6 heures. On ajoute alors 25 centimètres cubes de solution sulfureuse, on abandonne le tout à lui-même. Si la coloration jaune disparaît complètement, on a affaire à une eau de source ou une eau ammoniacale sulfhydriquée. Si la coloration orangée persiste, la teinte jaune ayant disparu, il s'agit d'une eau de fleuve, rivière, ruisseau et étang ; enfin lorsque la coloration est jaune orange ou orangée, l'eau est plus ou moins cystinée et en tout cas suspecte ou mauvaise. (Cette diffusion de la cystine est quelque peu surprenante. Quelle en serait l'origine ? Nous avouons que notre confiance dans le réactif de M. Causse est très limitée. La coloration peut être due à toute autre cause que la cystine. Déjà nous avons émis l'opinion qu'elle pouvait être due à de l'acide crénique ou apocrénique, mais il semble qu'elle peut résulter de l'action des matières azotées tenues en dissolution. Ces composés azotés, que l'on dose sous forme d'ammoniaque par la méthode de MM. Wauklyn et Chapman, sont considérés comme des composés albuminoïdes. Or, il est à remarquer que la réaction de M. Causse donne des résultats qui varient justement avec la nature des eaux et dans le même sens que l'ammoniaque albuminoïde. Il semble donc que la cystine de M. Causse ne serait autre chose que des composés albuminoïdes ; cela paraît d'autant plus admissible que l'auteur n'a pas noté la cystine à l'état pur et s'est contenté d'une méthode de recherche et de dosage très approximative.

— Sur certains phénomènes présentés par le noyau sous l'influence du froid. Note de MM. Matruchot et Molliard.

L'action du froid produit des déformations nucléaires qui sont en relation évidente avec la position respective du noyau et du suc cellulaire ainsi qu'avec l'épaisseur de la couche protoplasmique qui sépare ces deux éléments. Un des phénomène les plus apparents est une orientation généralement bipolaire de la partie chromatique avec condensation plus ou moins complète de la chromatine dans la ré-

gion équatoriale. Il est intéressant de remarquer que cette orientation n'est pas sans rappeler celle qu'on observe lors de la division indirecte du noyau.

— Sur la toxicité des composés alcalino-terreux à l'égard des végétaux supérieurs. Note de M. Henri Coupin.

La toxicité des composés homologues du calcium, du strontium et du baryum augmente manifestement dans le même sens que le poids atomique du métal. Il est à remarquer que, parmi les sels, l'iodure des trois métaux en question est d'une toxicité remarquable et supérieure à celle du bromure et du chlorure. Le chlorate de baryum est éminemment toxique.

— Sur la culture d'une algue verte ; formation de chlorophylle à l'obscurité. Note de M. Rodais.

— Le volcan Andésitique de Tifarouine (Algérie). Note de M. L. Gentil.

— Chaleur spécifique du sang. Note de M. Bordier.

La chaleur spécifique du sang artériel est 0,906 cal., celle du sang veineux 0,893 cal.

— Restauration des fonctions du cœur et du système nerveux central après l'anémie complète. Note de M. Frédéric Battelli.

— Méthode pour l'examen et la mesure du goût. Note de MM. Toulouse et Vaschide.

— Sur quelques considérations relatives à la congélation. Note de M. Bordas.

L'auteur a constaté qu'en congelant de l'eau contenant des matières en solution et en suspension, cette eau se solidifiait à la périphérie et laissait un noyau qui contenait tous les sels et produits étrangers, et ne congelait qu'à très basse température. (L'auteur croit avoir découvert un fait nouveau. Cependant il est connu depuis bien longtemps, et nul n'ignore que le vin par exemple, lorsqu'il se congèle, produit un noyau liquide comme l'indique M. Bordas, et que la partie aqueuse solidifiée est absolument incolore. Bien mieux ; on a fait une application industrielle de ce phénomène dans la préparation des extraits pharmaceutiques par le froid.)

— M. Mermet adresse une note relative à l'action de la lumière de l'acétylène sur les couleurs de certaines étoffes.

— M. De Vincenzi adresse une nouvelle note « sur les manuscrits de Lavoisier ».

Pourquoi les Comptes rendus ne publient-ils pas cette note qui doit présenter un certain intérêt ?

Séance du 26 mars. — Déviation du rayonnement du radium dans un champs magnétique. Note de M. H. Becquerel.

— Sur les appareils en quartz fondu. Note de M. A. Gautier.

L'auteur rappelle, à propos de la récente communication de M. Dufour, qu'il avait déjà fait des appareils en quartz en 1869, alors qu'il était sous-directeur du Laboratoire de Sainte-Claire Deville.

— Sur la transformation de la graisse en glycogène dans l'organisme. Note de MM. Desgrez et Bouchard.

Dans une note publiée aux Comptes rendus le 3 octobre 1898, M. Bouchard annonçait que des personnes ne recevant d'autres ingesta que les gaz atmosphériques et n'éliminant que les matières de la perspiration cutanée et de l'exhalation pulmonaire peuvent présenter des augmentations de poids atteignant 10 à 20 grammes et même 40 grammes dans l'espace d'une heure. Il avait émis l'hypothèse que cette augmentation était due à la production de glycogène aux dépens de l'oxydation des graisses. Nous avons, à cette époque, réfuté cette théorie et nous en avons démontré l'absurdité. M. Berthelot a, lui aussi, combattu l'hypothèse de son confrère de l'Institut ; enfin M. Hanriot entreprit des expériences *in vitro* qui achevèrent d'édifier les physiologistes et pathologistes sur la valeur de la théorie Bouchard, et montrèrent d'une manière irréfutable que l'oxydation des graisses ne produisait pas de glycogène. En présence d'un tel échec, M. Bouchard a essayé de tourner la difficulté ; il a cherché une autre explication qui n'explique rien. M. Desgrez a dosé le glycogène du foie et des muscles chez des chiens soumis à l'alimentation mixte, à l'inanition et à un régime de graisse. La conclusion de ces recherches a été que le glycogène du foie n'augmente pas sous l'influence du régime graisseux, mais que le glycogène du muscle ne diminue pas et qu'en conséquence, le muscle fait, par oxydation des graisses, du glycogène. De quel droit M. Bouchard dit-il que c'est par oxydation que le muscle transforme la graisse en glycogène ?

Il ajoute cette phrase, qui paraîtra aux chimistes un non sens : « Mais si la formation du glycogène musculaire par la glycérine est admissible, au point de vue chimique, elle n'expliquerait pas les augmentations du poids du corps qui supposent nécessairement l'oxydation incomplète. » On se demande ce qu'il a voulu dire par ces mots, car tout chimiste sait que si la glycérine peut être transformée en sucre, ce ne peut être que par oxydation incomplète, ainsi que le démontrent les expériences de Grimaux et de Fischer, qui ont obtenu du sucre au moyen de la dioxycétone et de l'aldéhyde acrylique dérivée de la glycérine.

Du reste, il n'est jamais venu à l'idée d'aucun chimiste de nier la production du glycogène à partir de la glycérine par oxydation incomplète : ce serait une absurdité. M. Berthelot, M. Hanriot, quand ils ont, comme nous, réfuté l'hypothèse de M. Bouchard, n'ont prétendu soutenir qu'une seule chose : c'est que les graisses ne peuvent produire de glycogène, si elles n'ont au préalable subi un dédoublement, ou mieux une saponification. Du reste, un fait qui démontre bien que le glycogène peut provenir de la glycérine, c'est que cette dernière, absorbée en nature par voie stomacale, augmente le glycogène du foie, tandis qu'elle n'en donne pas si elle est administrée par voie hypodermique.

Enfin, quant à admettre que le glycogène musculaire provient essentiellement de la graisse, c'est là une opinion que les analyses mêmes de M. Desgrez ne confirment pas du tout, car la quantité de glycogène musculaire serait, d'après ces analyses, en général bien inférieure, chez les chiens alimentés à la graisse, à celle contenue dans les muscles des chiens alimentés normalement. En outre, nous ferons remarquer que les chiens en question sont tenus en cage, ne produisent aucun travail musculaire, et, par conséquent, n'usent pas le glycogène contenu dans les muscles, tandis que le foie, qui est obligé de fournir

continuellement du sucre au sang et qui ne trouve pas dans la graisse une source suffisante de ce composé, use sa réserve de glycogène. Quoi qu'il en soit, il ressort de tout ceci que les graisses ne fournissent que peu ou peut-être pas de glycogène ; la plus grande partie est brûlée et une autre partie donne des combinaisons lécithiniques pour la reconstitution des noyaux cellulaires.

— M. Hittorf est nommé à l'unanimité Membre correspondant pour la section de Physique en remplacement de M. Wiedemann décédé.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, un ouvrage ayant pour titre : « Précis historique descriptif et micrographique des végétaux propres à la fabrication de la cellulose et du papier, » avec 50 planches en photocollographie, par MM. Léon et Marcel Rostaing.

M. le Ministre des Affaires étrangères transmet à l'Académie une lettre relative aux perturbations géologiques de Java qui lui a été adressée par le Consul de France à Batavia.

— Sur les surfaces dont les lignes de courbure d'un système sont égales. Note de M. Demoulin.

— Remarque relative à la Note de M. A. Korn « sur la méthode de Neumann et le problème de Dirichlet. Note de M. Stekloff.

— Sur la liquéfaction des mélanges gazeux anhydride carbonique et anhydride sulfureux. Note de M. Caubet.

Pour un mélange d'anhydride carbonique et d'anhydride sulfureux la condensation rétrograde se produit pour une composition quelconque, et la région d'observation la plus favorable occupe la même place que dans le cas d'un mélange d'anhydride carbonique et de chlorure de méthyle.

Le groupe CO^2SO^2 se prête cependant plus aisément à l'étude de la condensation rétrograde que le groupe CO^2CH^3Cl.

— Réactions chimiques limitées dans les systèmes homogènes. Lois des modules. Note de M. A. Ponsot.

1° L'équilibre est indépendant de la pression, de la présence de corps étrangers et de la nature de ces derniers. 2° L'équilibre étant établi sous pression constante, le volume est minimum. 3° A l'équilibre établi, sous volume constant, la pression est minimum.

Lois des Modules. — Quand une grandeur concernant un mélange homogène liquide ou gazeux passe par un maximum ou un minimum, lorsque l'équilibre chimique s'établit, elle peut donner lieu à la considération de modules limites appartenant aux atomes ou aux groupes d'atomes qui se substituent l'un à l'autre.

Il suffit que la dérivée de cette grandeur par rapport au nombre d'équivalents d'un des constituants en réaction soit finie.

— Sur le séléniure de zinc et son dimorphisme. Note de M. Fronzes-Diacon.

Le séléniure de zinc a été préparé à l'état cristallisé par l'action de l'hydrogène selénié sur le chlorure de zinc, par la réduction du séléniate de zinc sous l'influence du charbon et de l'hydrogène et par fusion au four électrique du séléniure de zinc précipité. Les cristaux ainsi obtenus sont du type hexagonal ; on a ainsi la forme dimorphe du séléniure cubique de M. Margottet.

— Sur les peroxydes de baryum hydratés. Note rectificative de M. de Forcrand.

Les calculs fournis dans la communication faite le 19 mars 1900 sont basés sur une donnée manifestement inexacte par erreur de signe.

$$BaO,9H^2O + \text{Eau} = + 14{,}1 \text{ cal.}$$

Des expériences consignées dans la présente note, on peut seulement conclure qu'en dissolution étendue un grand excès d'eau oxygénée donne les hydrates à 8 ou 10 H^2O des peroxydes BaO^3 et BaO^4 en dégageant une quantité de chaleur d'environ + 16 cal. voisine de la chaleur de formation de $BaO^2H^2O^2$ ou BaO^2H^2O.

— Nouvelle combinaison chlorurée de mercure et d'antipyrine. Note de MM. J. Ville et Ch. Astre.

On dissout 27 grammes de chlorure mercurique avec environ une fois et demie son poids de chlorure sodique (40 grammes) dans un demi-litre d'eau distillée et on ajoute à la solution 50 grammes d'acide chlorhydrique. Cette liqueur versée en mince filet, et en agitant, dans une solution d'antipyrine (50 grammes dans un demi-litre d'eau) produit un composé cristallisé en lamelles rhomboïdales. Ce composé répond à la formule générale $2(C^{11}H^{12}Az^2O)HgR^2HR$. Il fond à 105°-106, il est à peu près insoluble dans l'éther et le benzène, faiblement soluble dans l'alcool et l'eau, plus soluble dans le chloroforme. La solution aqueuse est acide. Il ne précipite ni par le carbonate, ni par le bicarbonate sodique. Avec l'iodure de potassium il forme un précipité blanc, soluble dans un excès de réactif. Enfin il présente les réactions de l'antipyrine.

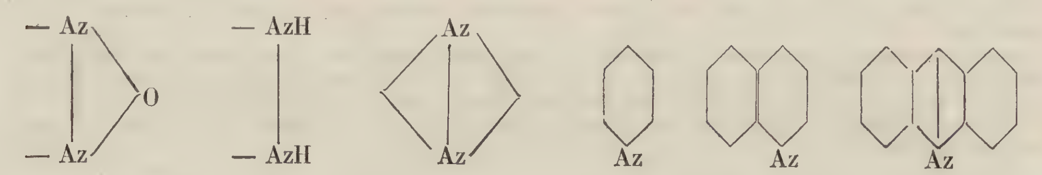
— Sur la constitution de l'acide isolauronique. Note de M. Blanc.

Traité par l'amalgame de sodium en solution alcaline, l'acide isolauronique donne l'acide déhydro-isolauronique qui, oxydé par l'hypobromite de sodium en solution très étendue, donne un acide qui, en perdant CO^2, donne l'acide αα déméthyladipique identique à celui qui provient de la β-ionone. Il est donc facile de déduire de là la constitution de l'acide déhydro isolauronique :

```
CH3   CH3             CH3   CH3                                CH3   CH3
   \ /                   \ /                                      \ /
    C                     C                                        C
CH2/ \CO2H            CH2/ \CO                d'où l'acide     CH2/ \CO
CH2\ /CO2H            CH2\ /CH2               isolauronique :  CH2\ //CH
    CH                    CH                                       C
    |                     |                                        |
   CO2H                  CO2H                                     CO2H
```

— Sur les combinaisons des matières colorantes basiques avec les matières colorantes acides. Note de M. Seyewetz :

Il paraît résulter d'essais faits sur un très grand nombre de substances. 1° Que les composés aromatiques renfermant un ou plusieurs groupements acides identiques tels que : COOH,OH,SO^3H,AzO^2-CO-CO ne donnent pas de précipité avec l'auramine. 2° Que les composés aromatiques renfermant deux ou un plus grand nombre de groupements acides différents peuvent former des combinaisons peu solubles dans l'eau avec l'auramine. 3° Non seulement les composés non-colorants renfermant un ou plusieurs groupements aminogènes substitués dans une molécule grasse ou aromatique, mais aussi aucun de ceux renfermant les résidus basiques = AzH, Az =, — Az = Az — ne donnera de précipité avec l'acide picrique. 4° La présence d'un seul groupement amidogène substitué dans le noyau aromatique renfermant le résidu — Az = Az — suffit pour conférer au composé la propriété de précipiter par le picrate d'ammoniaque. 5° Les composées aromatiques non colorants renfermant seulement l'un des résidus suivants :



n'ont pas paru donner de précipité par le picrate d'ammoniaque.

Un grand nombre d'autres composés à fonction mixte ont été examinés au point de vue de leur précipitation par l'auramine et par le picrate d'ammoniaque. Or, on peut déduire des résultats trouvés que, d'une manière générale, le chromophore paraît intervenir dans la formation des combinaisons peu solubles qui prennent naissance par l'action des matières colorantes acides sur les colorants basiques. C'est donc là une propriété caractéristique pour les matières colorantes.

— Sur la loi de disjonction des hybrides. Note de M. Hugo de Vries.

— A propos des résultats contradictoires de M. Raphaël Dubois et de M. Viner sur la prétendue digestion chez les Népenthès. Note de M. E. Couvreur.

— Sur les plissements du bassin de Paris. Note de M. Munie-Chalmas.

— Caractéristiques d'un échantillon de Kerosene Shale de Megalong Valley. Note de M. C. Eg. Bertrand.

— Dosage comparatif de l'alcool dans le sang de la mère et du fœtus et dans le lait après ingestion d'alcool. Remarques sur le dosage de l'alcool dans le sang et le lait. Note de M. M. Nicloux.

L'alcool ingéré passe de la mère au fœtus. Il passe dans le lait. La teneur en alcool du sang de la mère et celle du sang du fœtus sont, sinon égales, du moins très voisines. De même les teneurs en alcool sang de la mère et de son lait sont presque identiques.

— Sur l'absorption des iodures par la peau humaine. Note de M. Gallard.

— Sur la combinaison des mouvements barométriques provoqués, à la latitude 50° du méridien de Greenwich, par la marche en déclinaison du soleil et de la lune. Note de M. A. Poincaré.

— M. Stéphonidès adresse une note « Sur le raffinage et le rochage de l'argent chez les anciens. »

— M. Spalekowski adresse une note intitulée : « Contribution à l'étude de la destruction des falaises. »

— M. Gouy adresse une note relative à quelques combinaisons de nombres.

Séance du 2 avril. — Sur un nouveau corps gazeux ; le perfluorure de soufre. Note de MM. Moissan et Lebeau.

On obtient ce corps en faisant réagir le fluor sur le soufre. Le produit de la réaction qui est gazeux est traité par une solution de potasse, puis on le dessèche sur de la potasse fondue. On purifie le corps ainsi obtenu en le solidifiant à — 80°, puis on fractionne le dégagement qui se produit lorsque le corps solide reprend l'état gazeux. Le perfluorure de soufre SFl^6 ainsi obtenu est un gaz incolore, inodore, insipide, incombustible et incomburant. Il se solidifie à — 55° C. en une masse blanche cristalline. Il est très peu soluble. Quoique très riche en fluor, ce corps est le plus souvent inerte.

— Sur les calamariées debout et enracinées du terrain houiller. Note de M. Grand'Eury.

— Rapport sur un mémoire de M. Torres intitulé : « Machines à calculer » présenté à l'académie dans la séance du 19 février 1900, par M. Appel.

En résumé M. Torres a donné une solution théorique, générale et complète, du problème de la construction des relations algébriques et transcendantes par des machines ; il a, de plus, construit des machines, d'un maniement commode pour la résolution de certains types d'équations algébriques qui se présentent fréquemment dans les applications.

M. Van der Waals est nommé à l'unanimité des suffrages, Membre correspondant pour la Section de Physique en remplacement de M. Stokes élu associé étranger.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : « Le bulletin météorologique du département de l'Hérault » publié par M. Crova.

— Remarques sur le critérium de Tisserand. Note de M. Gruey.

— Sur les équations différentielles du troisième ordre à points critiques fixes. Note de M. Paul Painlevé.

— Sur une inversion d'intégrale double. Note de M. J. Le Roux.

— Sur les applications géométriques du théorème d'Abel. Note de M. Ch. Michel.

— Sur une machine à résoudre les équations. Note de M. G. Meslin.

Cette machine permet de résoudre les équations numériques de la forme.

$$px^n + p'x^{n'} \ldots\ldots + p''x^{n''} = A$$

Elle est constituée par un fléau de balance sous lequel sont fixés par des tiges rigides une série de solides de révolution dont les axes sont verticaux, qui présentent une pointe à la partie inférieure et dont la forme et la dimension sont telles que le volume compris entre cette extrémité inférieure et un plan horizontal soit proportionnel à la puissance, $n^{\text{ième}}$ ou $n'^{\text{ième}}$ de la distance du sommet au plan. Ces corps, désignés sous le nom de solides d'ordre n ou n', et qu'on façonne une fois pour toutes, sont fixés sous le fléau à des distances respectivement proportionnelle à $p, p' p''$ à droite ou à gauche suivant le signe du coefficient correspondant et de manière que leur sommet soit sur un même plan horizontal, lorsque le fléau est lui-même horizontal. On équilibre la balance, puis on ajoute sur l'un des fléaux, à la distance prise pour unité, un poids égal à A, d'un côté ou de l'autre suivant le signe de ce terme ; l'équilibre est rompu, mais si l'on a disposé au-dessous du fléau un ou plusieurs vases communiquants contenant de l'eau dont on peut élever le niveau, chacun des corps graduellement immergé reçoit une poussée croissante qu'il transmet au fléau et qui finit par le rendre horizontal, l'appareil restant constamment en prise pendant cette opération. Si l'on désigne par x la hauteur immergée à ce moment, les forces exercées sur les corps sont représentées par $x^n\ x^{n'}\ x^{n''}$; elles agissent à des distances $p\ p'\ p''$; on a d'autre part, une force A qui agit à la distance 1. En écrivant que la somme des moments des forces est alors nulle, on voit que la longueur x satisfait à l'équation

$$px^n + p'x^{n'} \ldots\ldots + p''x^{n''} = A$$

Cette hauteur mesurée sera donc solution de l'équation.

— Sur la propriété de certains corps de perdre leur phosphorescence par la chaleur et de la reprendre par le refroidissement. Note de M. G. Le Bon.

Il résulte de cette note que des réactions chimiques bien déterminées (hydratation et déshydratation du sulfate de quinine par exemple, oxydation lente du phosphore) peuvent rendre l'air conducteur de l'électricité et produisent la phosphorescence. Certains corps perdent leur phosphorescence par la chaleur et la récupèrent par le refroidissement, ce qui est le résultat de réactions chimiques qui se passent sous l'influence des variations de température.

— Vitesse de propagation des ondes électromagnétiques dans le bitume et le long de fils noyés dans le bitume. Note de M. C. Gutton.

— Sur la production de fantômes électrostatiques dans les plaques sensibles. Note de M. Schaffers.

— Sur l'influence du fer sur la décharge d'un condensateur à travers une bobine de self induction de M. G. A. Hemsalech.

— Sur les particularités optiques des tubes de Geissler sous l'influence d'un champ magnétique. Note de MM. Egoroff et Georgiewsky.

— Sur l'emploi de nouveaux radio-conducteurs pour la télégraphie sans fil. Note de M. C. Tissot.

— Sur l'auto-décohération du charbon, et sur l'application de cette découverte aux appareils téléphoniques, pour recevoir les signaux de la télégraphie sans fils. Note de M. Thomas Tommasina.

— Sur un nouvel élément radio-actif, l'actinium. Note de M. Debierne.

Il existe dans les résidus de traitement de la pechblende, a côté du radium et du polonium, un nouvel élément radio-actif qui possède la réaction commune aux métaux du groupe du fer. Pour concentrer cette nouvelle matière on peut avoir recours aux procédés suivants :

1° Précipitation des solutions bouillantes, légèrement acidulées par l'acide chlorhydrique, par l'hyposulfite de sodium en excès ; la propriété radio-active se trouve presque entièrement retenue par le précipité. 2° Action de l'acide fluorhydrique et du fluorure de potassium sur les hydrates fraîchement précipités en suspension dans l'eau ; la portion dissoute est peu active et l'on peut séparer le titane par ce procédé. 3° Précipitation de la solution des azotates neutres par l'eau oxygénée. Le précipité entraîne le corps radio-actif. 4° Précipitation des sulfates insolubles, sulfate de baryum par exemple, qui entraînent le corps radio-actif.

— Solubilité d'un mélange de sels ayant un ion commun. Note de M. Ch. Touren.

M. Nernst a indiqué que lorsque deux sels sont également dissociés, des quantités équivalentes de ces deux sels abaissent la solubilité d'un troisième sel de la même quantité. Mais les vérifications n'ont porté que sur des sels peu solubles. Or, pour des sels très solubles, on constate que des quantités équivalentes de chlorure et de bromure abaissent la solubilité de l'azotate de la même quantité. Deux solutions équivalentes de chlorure et de bromure sont donc également dissociées, même pour de fortes concentrations.

— Action de l'hydrogène sur le sulfure d'antimoine. Note de M. N. Pélabon.

Aux températures supérieures à 360°, l'hydrogène agit sur le sulfure d'antimoine cristallisé, ou stibine, pour donner de l'hydrogène sulfuré et de l'antimoine. Dans les mêmes conditions l'hydrogène sulfuré attaque le sulfure d'antimoine pour former du trisulfure Sb^2S^3. Si l'on opère en tubes scellés, les deux réactions inverses amènent le système des quatre corps dans un état d'équilibre chimique qui ne dépend que de la température.

— Sur un arséniure de nickel. Note de MM. Albert Granger et G. Didier.

Du nickel, préparé par la réduction de l'oxalate de nickel par l'hydrogène, a été chauffé dans un courant de vapeur de trichlorure d'arsenic entraîné par un courant d'acide carbonique. La température s'est élevée progressivement jusqu'à ce que la réaction ait commencé, ce qui se produit dans le voisinage de 600° ; elle a été à ce moment maintenue aussi constante que possible sans atteindre le ramollissement du

verre. Dans ces conditions il s'est produit de l'arséniure. En insistant sur l'action du chlorure d'arsenic on obtient un arséniure répondant à la formule Ni^3As^2 intermédiaire entre celles des deux sous-arséniures Ni^2As décrit par Gehlen et Berthier et la nickeline NiAs ou arséniure naturel. Wœhler avait signalé un arsénium Ni^3As^2.

— Sur le biphosphure de tungstène. Note de M. Defacqz.

Ce biphosphure se prépare par l'action de l'hydrogène phosphoré gazeux sur l'hexochlorure de tungstène chauffé à 450°, il répond à la formule TuP^2.

— Sur un nouvel alcool terpénique et ses dérivés. Note de M. Genvresse.

En faisant réagir les vapeurs nitreuses ou le peroxyde d'azote sur l'essence de térébenthine, on obtient un nouvel alcool, le pinéol, qui est constitué par un liquide légèrement jaune d'odeur spéciale, agréable. Ce corps bout à 225° sous 740 millimètres de pression, sa densité à 0° est égale à 0,9952 et son indice de réfraction est 1,947. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dévie à gauche le plan de polarisation. La déviation en solution de chloroforme pour la raie D est égale à 14°,66 Par déshydratation au moyen de l'anhydride phosphorique il donne du cymène. Il présente tous les caractères d'un alcool. Oxydé par l'acide chromique il donne une cétone, la pinéone ; liquide jaune d'odeur agréable D = 0,9953 à 0°, indice de réfraction 1,5002 ; α_D en solution chloroformique est égal à 21°,22. Point d'ébullition 132° sous 42 millimètres. Traitée par l'hydroxylamine cette cétone donne une oxime cristallisée en prismes rhombiques fusibles à 89° déviant à gauche le plan de polarisation α_D = 22°,3 et distillant à 170° sous 40 millimètres. Avec l'isocyanate de phényle elle donne un corps cristallisé en fines aiguilles fusibles à 135°.

— Action de l'isocyanate de phényle et de l'isothiocyanate de phényle sur les acides bibasiques. Note de M. Elophe Bénech.

M. Haller a démontré que l'action de l'isocyanate de phényle sur les acides succinique, glutarique et camphorique donnait d'abord naissance aux anhydrides de ces acides, puis à la phénylsuccinimide d'une part, et aux dianilides glutarique et comphorique d'autre part ; ces anilides chauffés à une température plus élevée ont donné les imides correspondants. Or, d'après la présente note, cette réaction est générale et on peut l'appliquer aux autres acides bibasiques. L'isothiocyanate de phényle se comporte comme l'isocyanate vis-à-vis des diacides de la série grasse, sauf vis-à-vis des acides maloniques.

— Influence d'une végétation active sur la formation de la thuyone et du thuyol. Note de M. E. Charabot.

Pendant la période de végétation active, l'huile essentielle s'enrichit d'une façon sensible en éthers du thuyol ; en outre, le thuyol qui prend naissance se transforme bien en thuyone, mais cette transformation n'est que partielle.

— Sur la fixation des bases alcalines dans le squelette minéral du fœtus pendant les cinq derniers mois de la grossesse. Note de M. Hugounenq.

Le poids de la potasse et de la soude augmente naturellement à même que l'embryon s'accroit, mais cette augmentation ne se fait pas parallèlement pour les deux bases. La proportion de potasse est d'autant plus grande que le développement de l'embryon est plus avancé. Cette base est un élément prédominant des globules rouges et des muscles striés.

— Sur les propriétés physiologiques des nitriles. Note de M. Ed. Fiquet.

Si l'acéto-nitrile est peu toxique, il n'en est pas de même des nitriles supérieurs dont la toxicité se rapproche beaucoup des ptomaïnes. Les caractères d'intoxication par les nitriles rappellent ceux que présente l'urine, surtout celle de névrosés. Le groupe COOH (saturé par Na) diminue considérablement le pouvoir toxique des nitriles, il en est de même du groupe SO^3H.

— Action thérapeutique des phosphoglycérates acides. Note de M. Bardet.

A la séance du 9 avril, le Secrétaire perpétuel a annoncé à l'Académie la perte qu'elle venait de subir en la personne de Joseph Bertrand, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences et membre de l'Académie française, décédé à Paris le 3 avril, après une longue et cruelle maladie.

Joseph-Louis-François Bertrand était né à Paris le 11 mars 1822. Sorti de l'Ecole polytechnique en 1841, il entra dans le service des mines ; bientôt après il fut nommé professeur au lycée St-Louis, puis examinateur à l'Ecole polytechnique, puis professeur à cette Ecole, et enfin professeur au Collège de France.

En 1856, il était élu membre de l'Académie des sciences pour la section de mathématiques, en remplacement de Sturm, et, en 1874, il succédait à Elie de Beaumont en qualité de secrétaire perpétuel. Sa nomination à l'Académie française date de 1884, époque où il succéda au grand J. B. Dumas.

Ses principaux travaux littéraires constituent des études critiques sur d'Alembert, Lavoisier, le positivisme, Auguste Comte. Il avait publié un volume sur Pascal, étudié comme philosophe.

Dans son œuvre scientifique il faut citer : son Traité de calcul différentiel et intégral, ses leçons sur le calcul des probabilités, sur la thermodynamique, l'électricité, professées au Collège de France.

La mort de Joseph Bertrand sera vivement ressentie dans le monde scientifique, qui perd en lui un grand savant et un homme de bien.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-QUATRIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIVe — 1re PARTIE

Livraison 702 JUIN Année 1900

LA MÉTALLURGIE A BASE D'ALUMINIUM ET LA PRODUCTION DE HAUTES TEMPÉRATURES

Par **M. Camille Matignon** (1).

Introduction

On sait que Wöhler obtint, pour la première fois, l'aluminium en 1817 (2), sous la forme d'une poudre grise, dans une réaction très importante par la généralisation qu'il en fit plus tard, et qui consiste à faire agir directement le potassium sur le chlorure anhydre du métal à préparer. La poudre d'aluminium ainsi obtenue était instable, en particulier elle décomposait rapidement l'eau bouillante avec mise en liberté d'hydrogène et ne laissait deviner, naturellement, aucune des propriétés physiques et mécaniques de l'aluminium en lingots. Cependant, en 1845 (3), en répétant l'expérience sur des quantités de matières un peu plus grandes et à température plus élevée, Wöhler put reconnaître, dans le produit de la réaction, quelques globules du métal brillant et fondu. C'est en s'appuyant sur cette expérience qu'on attribue parfois à Wöhler tout le mérite de la découverte de l'aluminium métallique. En fait, le potassium était, à l'époque, une rareté de laboratoire et son prix de revient l'excluait de toute application, de sorte que, pour rendre pratique la réaction de Wöhler, il fallait d'abord améliorer la préparation du potassium. Henri Sainte-Claire Deville remplaça le potassium par le sodium, après avoir donné de ce dernier corps une mode d'obtention véritablement industriel et rendu commun un métal dont la rareté était du même ordre que celle du potassium; il obtint alors facilement l'aluminium en lingots et entreprit avec ses élèves, les frères Tessier, l'étude systématique de ses propriétés.

A l'Exposition universelle de Paris, en 1854, Deville exposa, sous le nom d'*argent de l'alumine*, des lingots du nouveau métal, qui attirèrent l'attention de tous les chimistes ; il regardait alors l'aluminium comme un métal précieux présentant aux agents atmosphériques et à la plupart des réactifs une résistance presque égale à celle de l'argent. Pendant près d'un demi-siècle, l'aluminium, conformément aux idées de Deville, fut considéré comme un métal difficilement attaquable par la plupart des réactifs et c'est seulement dans ces dernières années que des expériences, établies de différents côtés et dans différentes directions, ont montré l'activité chimique considérable de ce métal dans beaucoup de circonstances, et en particulier vis-à-vis de l'oxygène et de ses composés. Son affinité pour l'oxygène en fait l'un des éléments les plus réducteurs que nous connaissions et, par suite, une matière première très importante pour la métallurgie.

Il était, cependant, facile de prévoir les propriétés actives de l'aluminium en tenant compte de sa grande chaleur de combustion, déterminée depuis longtemps par Thomsen. Ce savant a trouvé que la molécule d'alumine hydratée est formée avec dégagement de chaleur de 393,6 cal. à partir du métal libre, de l'oxygène et de l'eau.

$$2\,Al + 3O + Aq = Al^2O^3Aq + 393{,}6 \text{ cal.}$$

(1) Extrait des leçons faites au Collège de France, pendant le semestre d'hiver 1899-1900 *Sur les méthodes générales pour isoler les éléments de leurs combinaisons.*

(2) *Annales de Poggendorf*, t. XI, p. 146, 1827.

(3) *Annalen der Chem. u. Pharm.*, 1845, t. LIII, p. 422.

Comme l'eau dégage un peu de chaleur en s'unissant à l'alumine anhydre, il faudrait retrancher quelques calories pour avoir la chaleur de formation relative à l'alumine anhydre. Mais, en réalité, l'aluminium utilisé par Thomsen n'était point pur et le nombre précédent, même augmenté de la petite quantité de chaleur d'hydratation, est encore trop faible ; c'est du moins ce que rendent probable certaines expériences entreprises dans le but d'en vérifier la valeur.

Quoi qu'il en soit, nous admettrons, pour le moment, 393,6 cal., les modifications que pourra subir ce nombre par la suite n'étant certainement pas de nature à modifier nos conclusions. On en déduit qu'un atome d'oxygène, en s'unissant à l'aluminium pour engendrer l'alumine, dégage 131,2 cal.

$$\frac{1}{3} Al^2 + O = Al^2O^3 + 131,2 \text{ cal.}$$

On a étudié de même la chaleur de combustion d'un assez grand nombre d'éléments, et, en rapportant ces chaleurs à la quantité d'oxyde renfermant le même poids d'oxygène, 1 atome = 16 gr. j'ai pu dresser le tableau suivant où les métaux sont classés dans l'ordre inverse de leur affinité pour l'oxygène :

Magnésium (MgO)	145,5	calories
Lithium (LiO^2)	145,0	»
Calcium (CaO)	145,0	»
Strontium (SrO)	131,2 ?	»
Aluminium $\left(\frac{1}{3} Al^2O^3\right)$	131,2	»
Sodium (Na^2O)	100,9	»
Potassium (K^2O)	98,2	»
Rubidium (Rb^2O)	95,5	»
Silicium $\left(\frac{1}{2} SiO^2\right)$	90,9	»
Bore $\left(\frac{1}{3} Bo^2O^3\right)$	90,9	»
Manganèse (MnO)	90,0	»
Zinc (ZnO)	84,8	»
Phosphore $\left(\frac{1}{5} P^2O^5\right)$	73,1	»
Etain (SnO)	70,7	»
Etain $\left(\frac{1}{2} SnO^2\right)$	70,6	»
Oxyde de carbone ($CO + O$)	68,2	»
Cadmium (CdO)	66,3	calories
Fer $\left(\frac{1}{3} Fe^2O^3\right)$	65,9	»
Tungstène $\left(\frac{1}{2} TuO^2\right)$	65,7	»
Cobalt (CoO)	64,5	»
Nickel (NiO)	61,5	»
Hydrogène (H^2O gaz)	58,1	»
Antimoine $\left(\frac{1}{3} Sb^2O^3\right)$	55,6	»
Arsenic $\left(\frac{1}{3} As^2O^3\right)$	52,1	»
Plomb (PbO)	50,8	»
Bismuth $\left(\frac{1}{3} Bi^2O^3\right)$	46,4	»
Thallium (Tl^2O)	42,8	»
Cuivre (Cu^2O)	43,8	»
Soufre $\left(\frac{1}{2} SO^2 \text{ gaz}\right)$	34,6	»
Mercure (HgO)	21,5	»
Argent (Ag^2O)	7,0	»

M. Berthelot, par l'étude expérimentale d'un grand nombre de phénomènes chimiques, a reconnu que, dans la plupart des cas, une transformation chimique était possible quand la *chaleur chimique* correspondante était positive. Plus tard, Helmholtz, en appliquant les principes de la thermodynamique à l'étude des transformations chimiques, a établi une formule à deux termes, dont la somme doit être positive pour la possibilité d'une transformation. Or, si l'on se place dans le cas particulier de la substitution des métaux dans leurs oxydes, c'est-à-dire si l'on envisage simplement la réaction générale suivante, dans laquelle M et M′ représentent les équivalents des deux métaux par rapport à l'oxygène :

$$MO + M' = M'O + M + q \text{ calories,}$$

il est facile d'établir, par une étude approfondie de la condition thermodynamique de possibilité d'une réaction (dont la reproduction serait ici beaucoup trop étendue), que la réaction précédente aura toujours lieu si q est positif et sa valeur absolue notable, qu'elle aura d'autant plus de chances de se produire, q étant positif et petit, que les oxydes et les métaux seront plus infusibles ou que les deux oxydes MO et M′O, d'une part, et les deux mélanges M et M′, d'autre part, auront des fusibilités et des volatilités du même ordre. Autrement dit, la règle expérimentale du travail maximum avec l'énoncé simplifié qu'en donnent les livres élémentaires, s'applique dans les cas précités.

Prenons, par exemple, le sodium qui, dans le tableau précédent, vient immédiatement après l'aluminium, et envisageons la substitution suivante :

$$Na^2O + \frac{1}{3} Al^2 = \frac{1}{3} Al^2O^3 + Na^2 + 30,9 \text{ cal.}$$

La grandeur de la chaleur dégagée, 30,9 cal., ne laisse, *a priori*, aucun doute sur la possibilité de la réaction ; l'aluminium doit donc chasser le sodium de son oxyde, et il n'est même pas nécessaire ici de se préoccuper des fusibilités et volatilités relatives des métaux, sodium et

aluminium et de leurs oxydes. A plus forte raison, en sera-t-il de même pour les oxydes de métaux qui viennent se ranger après le sodium ; ainsi, le potassium, le silicium, le bore, le manganèse, le zinc, le phosphore, l'étain, le fer, le tungstène, le molybdène (dont la chaleur de combustion est certainement voisine de celle du tungstène), le cobalt, le nickel, le plomb, le cuivre, etc., pourront être séparés de l'oxygène par l'aluminium, et cette séparation sera d'autant plus facile qu'elle sera plus exothermique.

Voilà les conclusions fort nettes auxquelles nous conduit, *a priori*, l'application des règles expérimentales ou théoriques concernant la possibilité des réactions ; or, ces conclusions pouvaient être posées depuis longtemps, il y a donc lieu de s'étonner que les propriétés réductrices puissantes de l'aluminium n'aient pas été reconnues plus tôt. En réalité, comme nous le verrons tout à l'heure, des essais de réduction des oxydes par l'aluminium avaient bien été faits immédiatement après la découverte du métal, mais dans des conditions où la réduction ne s'était pas produite ; et, au lieu de recommencer leurs essais dans des conditions variées, les expérimentateurs ou leurs commentateurs en avaient déduit que les règles relatives à la prévision des réactions se trouvaient en défaut dans le cas de l'aluminium. Nous verrons qu'il n'en est rien, et que la considération des quantités de chaleur, particulièrement dans les systèmes analogues au précédent où les deux termes de l'équation chimique renferment des corps à fonctions identiques, sont susceptibles de fournir aux chimistes des renseignements très précieux en diminuant leurs tâtonnements et précisant dans quelles limites doivent se poursuivre leurs essais pour arriver au but qu'ils se proposent.

Historique

Exposons d'abord l'historique de la question.

Après avoir obtenu le métal aluminium à l'état fondu, Deville en examina les propriétés en vue des applications : il fut aidé dans ses recherches par les frères Charles et Alexandre Tessier, qui travaillaient sous sa direction, au laboratoire de l'Ecole normale. L'ensemble de ses travaux fut, en 1859, l'occasion d'un mémoire magistral : *L'aluminium, ses propriétés, sa fabrication et ses applications* (1). Dans l'intervalle, quelques-uns des résultats obtenus avaient été communiqués à l'Académie des sciences.

En 1856 (2), Charles et Alexandre Tessier reconnurent que l'aluminium décompose les oxydes de cuivre et de plomb, la réaction est très vive et donne lieu à une explosion, aussi faut-il avoir soin d'opérer sur de très petites quantités. Avec l'oxyde de fer, la réduction n'est pas complète, la réaction s'arrête quand le fer et l'aluminium forment un alliage à équivalents égaux.

$$6\,FeO + 2\,Al^2 = Al^2O^3 + Fe^3Al^2 + 3\,FeO$$

Les oxydes de zinc, de manganèse ne sont pas réduits par l'aluminium.

Les sulfates et azotates alcalins sont décomposés avec une forte détonation, les carbonates avec mise en liberté de charbon. Les silicates et borates alcalins attaquent l'aluminium avec dépôt de bore et de silicium, réaction qui entraîne la réduction de la silice par l'aluminium. Wöhler et Deville (3) approfondirent en même temps l'action de l'aluminium fondu à la haute température d'un fourneau à vent sur l'acide borique, et sur les silicates ou la silice ; ils en déduisirent des méthodes pour préparer le silicium et des mélanges de borures et borocarbures d'aluminium :

$$3\,SiO^2 + 4\,Al = 3\,Si + 2\,Al^2O^3$$

Wöhler, continuant séparément les recherches commencées en commun avec Deville, cherche à remplacer le sodium par l'aluminium dans sa méthode de préparation des métaux à partir de leur chlorure anhydre. C'est ainsi qu'il prépare une combinaison cristallisée de chrome et d'aluminium (4) en chauffant un petit morceau de ce dernier métal au milieu d'un mélange de chlorure de chrome et de sel marin ; après un traitement par la soude du produit brut de la réaction, il obtient un résidu cristallin de formule AlCr. Plus tard, soit seul (5), soit en collaboration avec son élève Michel (6), il applique la réaction précédente aux acides titanique, tungstique, molybdique, aux chlorures de manganèse, de fer et de nickel, et prépare des alliages de ces différents métaux avec l'aluminium :

$$CrCl^3 + Al^2 = CrAl + AlCl^3 \qquad MoO^3 + Al^5 = MoAl^3 + Al^2O^3 \qquad TuO^3 + Al^6 = TuAl^4 + Al^2O^3$$

(1) Paris, Mallet Bachelier, 1859. — (2) *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 1187, 1856.
(3) *Comptes rendus*, 1856, t. XLIII, p. 1187.— (4) *Annalen der Chem. u. Pharm.*, 1858, t. CVI, p. 118.
(5) *Annalen der Chem. u. Pharm.*, 1860, t. CXIII, p. 248.
(6) *Annalen der Chem. u. Pharm.*, 1860, t. CXV, p. 102.

Vers la même époque, Beketoff ([1]) reconnaît que la baryte, additionnée de chlorure de baryum pour la rendre plus fusible, et chauffée avec l'aluminium, donne une masse métallique cristalline, constituée par un alliage à 33 °/₀ de baryum. L'aluminium peut donc séparer le baryum de son oxyde.

$$3\,BaO + nAl = Al^2O^3 + 3\,Ba + (n - 2)Al.$$

Charles Tessier ([2]) fit agir aussi l'aluminium sur certains sulfures. Le sulfure d'argent, introduit dans l'aluminium fondu, donne un alliage d'argent et d'aluminium et forme du sulfure d'aluminium. Avec du nickel métallique souillé par une grande quantité de soufre, l'auteur a préparé aussi un alliage nickel aluminium. Enfin, les sulfures de fer, de zinc, de cuivre, sont indécomposables par l'aluminium. Nous verrons que ces résultats sont en partie inexacts :

$$3\,NiS + nAl = Al^2S^3 + 3\,Ni + (n - 2)Al.$$
$$3\,Ag^2S + nAl = Al^2S^3 + 6\,Ag + (n - 2)Al.$$

En 1865, M. Troost ([3]) utilisa également l'aluminium pour isoler le zirconium de son chlorure ou de son fluorure double de potassium :

$$3\,ZrCl^4 + 2\,Al^2 = 3\,Zr + 4\,AlCl^3.$$

Mallet, professeur à l'Université de Virginie, auquel on doit quelques contributions à la connaissance de l'aluminium, chercha, lui aussi, à utiliser ce métal comme agent réducteur ([4]). Il chauffe simplement un mélange de chaux, ou baryte, ou strontiane avec l'aluminium, et reconnaît qu'une partie du métal volatil est chassé de son oxyde ; toutefois, la réduction n'est jamais complète et correspond seulement à une diminution de poids, égale à 3 °/₀ du poids du mélange :

$$3\,BaO + Al^2 = Al^2O^3 + Ba.$$

Le carbonate de potassium donne du potassium, comme l'avaient déjà remarqué Deville et les frères Tessier. Enfin, d'après Mallet, les oxydes de fer, de plomb, de cuivre, de manganèse et de zinc ne sont pas décomposés par l'aluminium à la température de la forge de Deville où l'on peut réaliser la fusion du platine. Ces faits sont, au moins en partie, en contradiction avec les expériences de Charles et Alexandre Tessier, qui ont réalisé, comme nous l'avons vu plus haut, la réduction partielle de l'oxyde de fer et la réduction complète des oxydes de cuivre et de plomb avec explosion.

Beketoff, qui avait déjà montré, en 1859, la décomposition de la potasse avec mise en liberté de la moitié du potassium contenu :

$$4\,KOH + Al^2 = Al^2O^3K^2O + K^2 + H^2,$$

propose d'en faire une méthode industrielle et étend la même réaction au rubidium ([5]). Il opère dans un cylindre en fer chauffé au rouge clair dans un four à gaz et condense les vapeurs produites dans un récipient en verre. Le rendement est d'environ 70 °/₀.

En 1893, Green et Wahl, de Philadelphie ([6]) donnèrent, pour la première fois, une méthode de préparation de manganèse presque pur, en tout cas, complètement libre de carbone. Ils chauffent dans un vase approprié du protoxyde de manganèse avec la quantité correspondante d'aluminium, il se forme du manganèse :

$$3\,MnO + Al^2 = Al^2O^3 + 3\,Mn.$$

Remarquons, en passant, que les frères Tessier, d'une part, et Mallet, d'autre part, avaient tenté la même réaction sans résultat.

MM. Güntz et Masson ([7]) reconnurent les premiers la décomposition des gaz carbonique et oxyde de carbone par l'aluminium avec une vive incandescence, décomposition regardée jusque-là comme impossible :

$$3\,CO^2 + 2\,Al^2 = 3\,C + 2\,Al^2O^3.$$

M. Moissan ([8]), en cherchant à isoler le vanadium de l'acide vanadique, parvint à démontrer

---

(1) *Annalen der Chem. u. Pharm.*, 1860, t. CX, p. 374.
(2) *Comptes rendus*, 1861, t. LII, p. 931.
(3) *Comptes rendus*, 1865, t. LIX, p. 109.
(4) *Bulletin de la société chimique*, 1877, p. 107; *Annalen der Chem. u. Pharm.*, 1878, t. CLXXXVI, p. 155 et t. CLXL, p. 62.
(5) *Journal phys. chim. russe*, 1888, p. 363 et *Berichte Refer.*, t. XXI, p. 424, 1888.
(6) *Berichte Refer.*, t. XXVI, p. 980, 1893.
(7) *Comptes rendus*, 1897, t. CXXIV, p. 187.
(8) *Comptes rendus*, 1896, t. CXXII, p. 1301 et 1302.

qu'un mélange de poudre d'aluminium et d'acide vanadique, projeté à la surface d'un bain d'aluminium en fusion, s'enflamme et produit une réaction très vive avec mise en liberté de vanadium qui s'unit à l'aluminium en excès. Il généralisa la réaction et parvint à préparer, dans les mêmes conditions, des alliages d'aluminium avec le nickel, le molybdène, le tungstène, l'uranium, le titane, le chrome. La chaleur dégagée est toujours très grande et la réaction parfois explosive.

$$3\,V^2O^5 + 5\,Al^2 = 6\,V + 5\,Al^2O^3$$
$$3\,NiO + Al^2 = Al^2O^3 + 3\,Ni$$
$$MoO^3 + Al^2 = Al^2O^3 + Mo, \text{ etc.}$$

M. Alp. Combes (1) prépare ces mêmes alliages en remplaçant l'oxyde par le sulfure ou le chlorure du métal à allier ; la réaction est plus régulière et se passe quantitativement ; c'est, en somme, la généralisation de la méthode indiquée trente-cinq ans auparavant par Charles Tessier (Voyez plus haut).

$$3\,NiS + Al^2 = Al^2S^3 + 3\,Ni$$
$$CrCl^3 + Al = AlCl^3 + Cr, \text{ etc.}$$

La même année, M. Hélouis (dans une communication faite à la société d'Encouragement) (2) applique également l'aluminium à la préparation d'alliages de vanadium. Il établit d'abord que l'aluminium fondu au rouge cerise dissout facilement l'acide vanadique V^2O^5, qui passe successivement à l'état d'oxydes inférieurs V^2O^4, V^2O^3, V^2O^2, mais la réduction s'arrête au protoxyde et pour aller jusqu'au métal, il est nécessaire d'atteindre une température élevée, au moins égale à 1775°. Dans ces conditions, la réaction s'opère avec une assez forte fusée, voire même avec explosion quand les quantités employées sont considérables. La température est alors tellement élevée que l'alliage possède une intensité lumineuse comparable à celle de l'arc électrique. M. Hélouis a pu préparer ainsi des alliages aluminium-vanadium dosant de 1 à 40 % de vanadium. En répétant les mêmes expériences, non plus seulement avec l'acide vanadique, mais avec un mélange d'acide vanadique et d'un autre oxyde, l'auteur a préparé les alliages ternaires suivants :

ferroaluminium-vanadium
ferronickel-vanadium
ferrochrome-vanadium
cuivre-aluminium-vanadium,

susceptibles d'intervenir dans la fabrication des aciers ou des bronzes.

Les alliages de l'aluminium avec le nickel, le chrome, le manganèse, le molybdène, le tungstène ont été préparés par la même méthode. Celui de molybdène est le plus difficile à produire, car, dès que le mélange homogène d'acide molybdique et d'aluminium est porté au rouge blanc, il se fait une explosion plus forte qu'un coup de fusil, la réaction est très dangereuse, même avec un mélange initial d'une cinquantaine de grammes.

M. Hélouis avait appliqué l'aluminium, dès 1880, à la préparation d'un nickel très pur, qui lui avait permis de préparer un alliage blanc composé de :

Nickel	15 %
Zinc	15 %
Cuivre	70 %

et qui présentait une ductilité remarquable, grâce à laquelle ce maillechort fut étiré en fils très fins, utilisables dans la passementerie mi-fine.

Enfin, M. Franck (3) a pu réduire la plupart des oxydes en se servant de l'aluminium en poudre. Il a reconnu que la glucine, les oxydes de zinc, de cadmium, de mercure, de plomb, de bore, de silicium, de phosphore, d'arsenic, de fer, de manganèse, de cobalt, de nickel, de molybdène étaient facilement réduits avec production d'une température élevée et souvent même avec explosion. Il a fondé sur l'aluminium un mode de préparation industrielle du phosphore, qui est en ce moment à la période d'essai.

Il est curieux de voir que les frères Tessier et Mallet n'ont pu réduire les oxydes de manganèse et de zinc, et que ce dernier a même regardé les oxydes de fer, de plomb et de cuivre comme indécomposables par l'aluminium. On peut se rendre compte de leur insuccès en tenant compte de leur mode opératoire.

Ils chauffent des lingots ou même un seul morceau d'aluminium au milieu de l'oxyde à réduire,

(1) *Comptes rendus*, 1896, t. CXXII, p. 1482.
(2) *Bulletin de la société d'Encouragement*, 1896, p. 904.
(3) *Chemiker Zeitung*, 1898, p. 236 et *Moniteur scientifique*, 1899, p. 198.

l'aluminium s'oxyde superficiellement et s'entoure ainsi d'une croûte d'alumine sans solution de continuité, qui forme un sac dans lequel se trouve isolé l'aluminium. Cette couche d'alumine est, d'ailleurs, assez résistante pour ne pas se briser, surtout si elle est noyée de tous côtés dans une poudre. On se rend bien compte de ce fait quand on chauffe un fil d'aluminium dans un bec de gaz ; la surface du fil se transforme en alumine, laquelle forme une poche cylindrique continue, dans laquelle l'aluminium fondu se trouve séparé de l'oxygène de l'air et la combustion du fil ne se produit pas. D'ailleurs, la résistance de cette enveloppe est suffisante pour supporter le métal fondu qui ne coule pas pourvu que le diamètre du fil ne soit pas trop grand.

Dans les expériences précédentes, il n'y avait donc pas contact entre l'oxyde et le métal et, par suite, la réaction ne pouvait se produire.

On multipliera les chances de contact en augmentant la surface libre de l'aluminium, c'est-à-dire en prenant de l'aluminium en parcelles aussi fines que possible, par exemple, en sciure, comme l'indique M. Hélouis, ou en poudre, avec laquelle opèrent MM. Moissan et Franck. Dès qu'une cause quelconque viendra rompre la couche d'alumine en un point, le contact entre l'oxyde et le métal fondu venant à s'établir, il se produira en ce point une réaction d'autant plus vive que les produits seront surchauffés, je veux dire portés à une température bien supérieure à la température minima nécessaire pour rendre la décomposition possible, et la réaction ainsi amorcée se propagera dans toute la masse.

En fait, les expérimentateurs précédents ont confirmé les prévisions thermo-chimiques ; tous les oxydes venant après l'aluminium dans la classification précédente ont été réduits par l'aluminium ; la magnésie, au contraire, est sans action sur l'aluminium, en même temps que le magnésium, comme l'a montré Winkler, réduit l'alumine [1]. L'action de l'aluminium sur l'oxyde de lithium n'a pas été étudiée jusqu'ici. Enfin, la chaux et la strontiane sont réduits par l'aluminium avec formation d'un alliage. La mise en liberté du métal alcalino-terreux donnerait une réaction endothermique :

$$CaO + \frac{1}{3} Al^2 = \frac{1}{3} Al^2O^3 + Ca - 13,8 \text{ cal.}$$

Mais il ne faut pas oublier, d'une part, que le nombre relatif à l'aluminium est très probablement un peu faible, que, d'autre part, le calcium s'unit à l'aluminium avec un dégagement de chaleur qui peut être notable, et qu'enfin le calcium et l'aluminium n'ont pas des volatilités du même ordre.Nous nous trouvons donc dans un cas douteux. — L'expérience semble démontrer, d'ailleurs, que la réaction est limitée quand on ne met pas un excès d'aluminium, auquel cas l'alliage ne peut se produire et apporter une énergie supplémentaire ; ce sont bien là les caractères d'une réaction endothermique.

Procédé Goldschmidt

M. Hans Goldschmidt, industriel à Essen-sur-Ruhr, a constitué, en 1897, toute une métallurgie nouvelle reposant sur les propriétés réductrices de l'aluminium ; le *Moniteur* en a déjà entretenu succinctement ses lecteurs [2].

La méthode de M. Goldschmidt se distingue nettement des travaux de ses devanciers par le fait suivant : la chaleur de réaction, qui se dégage souvent avec une violence capable d'explosion, est utilisée et canalisée, en quelque sorte, pour la production de la réaction elle-même, tandis qu'autrefois, non seulement cette chaleur était perdue, mais elle se transformait partiellement en travail nuisible, utilisé à réduire en poussière les creusets et les moufles [3]. L'auteur a établi, en effet, qu'il n'est pas nécessaire de chauffer le mélange d'oxyde et de poudre d'aluminium à sa température d'inflammation, mais qu'il suffit, au contraire, de provoquer artificiellement l'inflammation en un seul point pour que la réaction se répande de là plus ou moins rapidement à travers la masse entière. Il n'est donc plus nécessaire d'opérer dans un fourneau, il en résulte une économie de combustible indépendamment de la régularisation de la réaction.

Ce n'est pas tout : la possibilité de conduire la réaction à l'intérieur d'un vase, sans addition de chaleur extérieure, rend la méthode particulièrement facile et pratique. Quand la réaction se produit brusquement dans un mélange surchauffé, la plupart du temps les vases ne résistent pas à la violence de la réaction; en outre, ce qui est plus grave, on ne peut trouver pour la fabrication des creusets aucune substance susceptible de résister à la double action simultanée du feu extérieur et de la chaleur intérieure. Au contraire, dans la méthode Goldschmidt, les parois extérieures du creuset pendant la réaction restent froides et ne s'échauffent que progressivement par conductibilité, alors que la réaction est déjà terminée.

---

(1) *Berichte*, 1890, t. XXIII, p. 780.

(2) *Moniteur scientifique*, mars 1899, p. 199. — L'exposition de l'industrie chimique allemande, inaugurée le 23 mai, renferme près du groupe de Stassfurt, dans la vitrine portant la mention *Electrochimie*, *Aluminothermie*, toute une série de produits obtenus par le procédé Goldschmidt. Je ne saurais trop en recommander la visite aux lecteurs que cette question intéresse.

(3) Dans une des expériences de M. Hélouis, la réaction fut si violente que l'appentis sous lequel était installé son fourneau fut complètement détruit.

La réaction se produit, en effet, très rapidement et donne lieu à une température excessivement élevée des masses réagissantes, température du même ordre que celle qu'on réalise au four électrique, ce qui a fait donner par M. Goldschmidt le nom de *four électrique secondaire* au vase dans lequel il produit sa réaction.

Il est facile de nous rendre compte des hautes températures réalisables dans ces expériences de réduction, et pour cela nous allons comparer l'énergie qu'elles mettent en jeu avec celle qui est utilisée au four électrique.

Dans ses expériences de réduction de l'acide titanique par le charbon, M. Moissan a utilisé jusqu'à 300 chevaux électriques dans son four ; c'est, d'après ses mémoires, la plus grande force qu'il ait mise en jeu dans ses expériences. La cavité de son four avait alors 10 centimètres de hauteur et probablement un diamètre égal, de sorte que la capacité était voisine de 800 centimètres cubes ; dans ces conditions, la consommation de ces 300 chevaux produisant par seconde 190 500 calories, réparties dans un aussi petit volume, rendait l'expérience très dangereuse (1) ; non seulement la chaux fondait, mais elle se volatilisait rapidement en soulevant le couvercle et produisant des projections de chaux fondue. Il convient, pour régulariser l'opération, de répartir la chaleur sur une masse de matière plus notable et d'employer, par suite, une capacité plus grande.

Reportons-nous, maintenant, au four électrique secondaire de M. Goldschmidt, dans lequel nous allons enflammer un mélange d'aluminium en poudre et de sesquioxyde de fer, de manière à produire la réaction suivante :

$$\frac{1}{3}\,Al^2 + \frac{1}{3}\,Fe^2O^3 = \frac{1}{3}\,Al^2O^3 + \frac{1}{3}\,Fe^2 + 66 \text{ cal.}$$

avec un dégagement de chaleur de 66 calories = 131 cal. — 65 calories, différence des chaleurs de formation de $\frac{1}{3}$ Al^2O^3 et de $\frac{1}{3}$ Fe^2O^3.

Admettons que, pendant une seconde, 18 grammes d'aluminium réagissent sur la quantité correspondante d'oxyde de fer :

$$160 \times \frac{18}{54} = 53{,}33 \text{ grammes.}$$

la chaleur intégralement dégagée par la réaction pendant cette seconde sera de 66 calories équivalant à :

$$66 \times 426 = 28\,116 \text{ kilogrammètres,}$$

c'est-à-dire environ $\frac{28\,116}{75} = 375$ chevaux.

La matière totale réagissant pendant une minute sera de :

$$18 \times 60 = 1{,}080 \text{ kil. d'aluminium}$$

et de :

$$53{,}3 \times 60 = 3{,}2 \text{ kil. d'oxyde de fer,}$$

lesquels occupent ensemble, avant l'expérience, un volume voisin de 1 litre, et, la réaction terminée, un volume beaucoup moindre. D'ailleurs, il n'est pas nécessaire d'introduire en une seule fois le mélange total dans le vase à réaction, il suffit d'opérer sur une petite quantité, par exemple un tiers de la masse, puis d'additionner successivement les deux autres tiers aussitôt que la réduction paraît terminée. Dans ces conditions, on peut développer les 375 calories dans un volume inférieur à 1 litre.

La comparaison, telle que je viens de l'exposer, ne paraît pas rigoureuse, car le four électrique consomme ses 300 chevaux d'une façon continue, tandis que la réaction s'arrêtera après une minute dans le four secondaire et alors les influences refroidissantes concoureront à abaisser beaucoup la température. Mais le four secondaire peut fonctionner facilement d'une façon continue. En effet, grâce à la haute température réalisée, les produits de la réaction, alumine et fer, sont tous deux liquides, et se superposent dans le vase suivant l'ordre de leurs densités. On conçoit que si l'on pratique vers le fond du four deux ouvertures de dimensions suffisantes et convenablement éloignées du fond, on pourra introduire d'une façon continue le mélange actif par l'ouverture supérieure en même temps que les deux trous de coulée laisseront échapper régulièrement l'alumine et le fer liquide. Cette fois, le four électrique et le four secondaire fonctionnent dans des conditions tout à fait comparables.

J'ajoute que les hypothèses faites dans les calculs précédents sur la vitesse de réaction et les quantités de matières réagissantes sont inférieures à la réalité. Dans son usine d'Essen,

(1) Moissan. — *Le four électrique*, page 19.

M. Goldschmidt prépare 100 kilogrammes de chrome en vingt-cinq minutes. J'ai moi-même, dans des expériences que je poursuis avec M. Hélouis, réalisé dans un creuset chauffé extérieurement des réactions où intervenait 1 kilogramme et plus d'acide vanadique avec la quantité correspondante d'aluminium ; la vitesse de réaction est activée par la température élevée du mélange ; cinq secondes suffisent, dans ces conditions, pour terminer la décomposition.

C'est une des plus jolies expériences qu'il soit possible de réaliser ; la température des matières réagissantes est tellement élevée qu'il est impossible d'en supporter la vue sans être aveuglé pendant quelque temps.

La température est variable, naturellement, avec l'exothermicité de l'oxyde à réduire ; les oxydes de cuivre, de plomb, par exemple, fourniront un dégagement de chaleur supérieur à celui des oxydes de fer.

M. Goldschmidt, en utilisant le thermophone de Wiborgh, a pu évaluer à environ 3 000° la température obtenue dans la préparation du chrome ; j'ai moi-même fait, sans succès, quelques essais de détermination avec la lunette pyrométrique de M. Le Chatelier (1) ; il m'a été, en effet, impossible d'éviter à la surface des corps examinés la présence de l'alumine ; or, ce dernier corps n'a pas un pouvoir émissif voisin de l'unité et, par suite, la formule établie par M. Le Chatelier pour les corps noirs ne s'applique plus ici.

Il faut, bien entendu, opérer sur des quantités notables de substances si l'on veut réaliser ces hautes températures, car le rayonnement superficiel, qui devient prépondérant quand on opère sur de petites masses, abaisse notablement la température. Par exemple, il m'a été impossible d'obtenir le chrome fondu en opérant sur 3 à 400 grammes d'un mélange. On sait, en effet, que le chrome est infusible dans la forge de Deville et à la température du chalumeau oxhydrique (environ 2 000°) ; sa fusion n'a pu être réalisée jusqu'ici qu'au four électrique. En traitant 3 ou 4 kilogrammes du mélange, la température réalisée est plus élevée et le chrome fondu se rassemble en un culot nettement séparé de l'alumine plus légère.

Amorçage de la réaction. — Occupons-nous d'abord du procédé d'inflammation du mélange. C'est un fait bien établi qu'une fois provoquée en un point du mélange intime d'oxyde et de la poudre d'aluminium, la réaction se propage d'elle-même ; il suffira donc de chauffer fortement un point du mélange. On y arrive simplement en déposant à la surface une petite quantité, quelques grammes d'un mélange facilement inflammable et susceptible de produire une température élevée. Ce mélange sera fait avec de la poudre d'aluminium et un corps contenant de l'oxygène peu solidement fixé, comme dans les peroxydes. Un des corps les plus recommandables est le peroxyde de baryum. On pulvérise finement 2,5 gr. de bioxyde de baryum et l'on y ajoute environ 0,5 gr. de poudre d'aluminium, de façon à réaliser la réaction :

$$3\,BaO^2 + 2\,Al^2 = 2\,Al^2O^3 + 3\,Ba$$

Le mélange est placé sur la substance à transformer, et enflammé à l'aide d'un fil de magnésium plongeant dans ce mélange. Il ne faut point pulvériser ensemble dans un mortier le bioxyde et l'aluminium, car ce mélange détone par le frottement de porcelaine sur porcelaine et l'on s'exposerait à se brûler grièvement la main qui tient le pilon, même en opérant sur des quantités aussi faibles ; on mêle simplement les deux poudres sur une feuille de papier avec une baguette de bois. Le bioxyde de sodium et la poudre d'aluminium donnent un mélange inflammable, mais peu recommandable à cause de son instabilité (2) ; une goutte d'eau suffit pour en provoquer l'explosion et l'humidité de l'air au bout d'un certain temps amorce spontanément la réaction. M. Goldschmidt produit des cartouches d'inflammation en agglomérant le mélange précédent avec une matière cimenteuse, sous la forme d'une petite boule dans laquelle on plonge un morceau de magnésium. Au bout de quelque temps ce mélange durcit et forme une cartouche solide très commode pour l'amorçage. On pose simplement la cartouche à la surface du mélange à décomposer, en l'enfonçant au besoin d'une petite quantité dans la poudre, de manière que l'extrémité libre du ruban de magnésium soit en dehors du creuset, on enflamme son extrémité, et, pendant que s'effectue la combustion, on a le temps de s'éloigner et de prendre ses précautions contre une explosion possible.

Vitesse de propagation. — La vitesse de propagation dépend naturellement de la chaleur dégagée et de l'état physique du mélange. On pourra donc régler cette vitesse dans une certaine mesure en prenant de l'aluminium en grains plus ou moins fins, de manière à réaliser un mélange plus ou moins intime avec l'oxyde ; en outre, quand un métal forme plusieurs oxydes, il peut y avoir intérêt à opérer avec l'un de préférence à l'autre, la chaleur dégagée et, par suite, la température produite variant avec chacun des termes d'oxydation. Par exemple, la préparation du man-

---

(1) Le Chatelier. — *Journal de physique*, 1892.

(2) Un aide de M. Franck a perdu un œil par suite de l'explosion spontanée d'un semblable mélange.

ganèse avec le bioxyde sera beaucoup plus violente qu'avec le protoxyde ou l'oxyde salin, comme cela résulte des données thermiques :

$$MnO^2 + \frac{2}{3} Al^2 = \frac{2}{3} Al^2O^3 + Mn + 137 \text{ cal},$$

$$MnO + \frac{1}{3} Al^2 = \frac{1}{3} Al^2O^3 + Mn + 41,2 \text{ cal}.$$

On pourra donc régler l'intensité désirable pour la transformation par un choix convenable de l'oxyde ou même par l'emploi d'un mélange de plusieurs oxydes du même métal.

L'expérience a démontré qu'il y avait intérêt tantôt à employer l'aluminium en poudre, tantôt l'aluminium en grains. L'aluminium en poudre, plus connu sous le nom de *poudre de bronze*, est un produit commercial qui se rencontre sous deux états distincts de ténuité, désignés par les nos 1 et 2 ; cette poudre, que l'on prépare en broyant des feuilles minces de métal dans un appareil convenable, est toujours enduite de matières grasses apportées par les huiles lubréfiantes du broyeur. Il est intéressant, quand on veut éliminer complètement le carbone du métal à obtenir, de débarrasser la poudre des substances organiques qui la souillent ; on y arrive simplement en la lavant à plusieurs reprises avec des huiles légères de goudron de houille ou avec de l'essence de pétrole ; on peut également l'agiter pendant quelque temps avec une dissolution étendue de carbonate de soude, on perd, il est vrai, un peu d'aluminium qui passe en solution, comme l'a montré M. Ditte (1).

Pour la préparation du chrome, M. Goldschmidt emploie plus avantageusement l'aluminium en grains préparé par un procédé breveté par l'auteur. On agite le métal fondu dans un vase *ad hoc*, au moment où, en se refroidissant, il atteint une certaine température critique comprise entre l'état solide et l'état liquide. La solidification se produit pendant l'agitation, et la masse liquide divisée donne le métal en grains.

Un point important à considérer dans cette méthode universelle d'isoler les métaux de leurs oxydes, c'est la volatilité des corps intervenant dans la réaction.

Supposons, par exemple, que nous opérions avec l'oxyde de plomb

$$PbO + \frac{1}{3} Al^2 = \frac{1}{3} Al^2O^3 + Pb + 80,4 \text{ cal}.$$

La température sera d'abord fort élevée à cause de la forte exothermicité de la décomposition ; en outre, alors que l'oxyde de plomb, l'alumine, l'aluminium ont à la température du four électrique une faible tension de vapeur, le plomb, beaucoup plus volatil, est transformé complètement en vapeur. Par conséquent, la réaction précédente, grâce à la haute température qu'elle entraîne, donnera donc naissance à la production brusque d'une matière gazeuse, formée de vapeurs de plomb. Le mélange précédent constitue, par conséquent, un mélange explosif, comme l'expérience le démontre.

D'ailleurs, il n'est pas douteux que dans un semblable mélange la propagation de la réaction puisse se produire suivant les conditions définies qui caractérisent l'onde explosive, et devenir par conséquent très dangereuse.

On se rend compte ici de l'importance de la non-volatilité de l'aluminium ; si celui-ci était un métal volatil, la méthode perdrait toute son utilité, puisque toutes les réactions deviendraient explosibles. C'est ce qui se produit par exemple avec le magnésium, métal volatil et encore plus réducteur que l'aluminium lui-même ; en admettant qu'on arrive à produire quelque jour le magnésium à un prix de revient bien inférieur à celui de l'aluminium, il ne pourrait point remplacer ce dernier métal dans la préparation en grand des métaux, à cause du caractère explosif de ses réactions.

Vases à réaction. — Quelle est la nature des vases dans lesquels on peut appliquer la méthode Goldschmidt ? Il est indispensable d'abord que ces vases soient suffisamment réfractaires et surtout qu'ils n'interviennent pas eux-mêmes dans la réaction pour apporter des impuretés qui souilleraient le métal préparé. Il semble *a priori* qu'il faudrait éliminer les vases réfractaires ordinaires, constitués surtout, comme on le sait, par des silicates d'alumine, à cause de la facile réduction des silicates par l'aluminium. On peut tourner la difficulté simplement par un brasquage du creuset avec un oxyde irréductible par l'aluminium, c'est-à-dire avec l'alumine ou la magnésie. Sainte Claire Deville (2), Caron (3), Schlœsing (4) ont indiqué successivement la façon d'opérer pour obtenir une brasque solide. Les résultats sont meilleurs avec la magnésie. On décompose le carbonate d'Eubée pour en chasser l'anhydride carbonique, il devient alors friable, ce qui permet d'en séparer facilement les matières serpentineuses et la silice qui l'accompagnent toujours ; on calcine ensuite la magnésie

(1) *Recherches sur les propriétés et les applications de l'aluminium*, Berger-Levrault, 1900.
(2) *Annales de Chimie et de physique*, 1856, 646, p. 182.
(3) *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 839.
(4) *Id.*, t. CI, p. 131, 1885.

à la plus haute température possible ; elle est maintenant utilisable pour le brasquage du creuset. A cet effet, on l'humecte avec 10 à 15 % d'eau et on en fait une pâte qui est appliquée avec la main ou une matrice en bois sur les parois du creuset, on comprime et l'on sèche. On obtient le même résultat plus rapidement en ajoutant à la magnésie précédente un peu de magnésie préparée à basse température ; la pâte fait prise au bout de peu de temps, mais la solidité est moindre par suite du retrait éprouvé par la magnésie non fortement calcinée. Cette dernière façon de faire suffit dans la plupart des cas. M. Schlœsing préfère ne point ajouter d'eau au mélange, il mêle 4 parties en poids de MgO fortement calcinée, une partie de magnésie cuite au rouge, et comprime le mélange intime sur les parois du vase à une pression de 10 000 kilogrammes par décimètre carré. La brasque ainsi préparée est d'une solidité remarquable.

On trouve aujourd'hui dans le commerce des creusets en magnésie, mais ceux-ci ne présentent aucune résistance aussitôt qu'ils possèdent un volume un peu considérable. Ils sont d'ailleurs fort coûteux et ne possèdent aucun avantage sur le creuset brasqué en terre réfractaire.

Pureté des métaux. — On pouvait se demander *a priori* si la réaction se passerait bien suivant les rapports de matière indiqués par les équations ; par exemple, 54 grammes d'aluminium pour 213 grammes d'oxyde de manganèse.

$$3MnO + Al^2 = Al^2O^3 + 3Mn.$$

L'aluminium possède pour la plupart des métaux une affinité vraiment remarquable, et il était à craindre qu'une partie de l'aluminium ne s'alliât au métal produit et n'intervînt pas pour achever la décomposition. En réalité, l'expérience démontre que la réduction est théorique et le métal obtenu est toujours libre d'aluminium quand on prend un léger excès d'oxyde. Il suffit d'ailleurs pour se placer dans ce cas de prendre les proportions théoriques de poudre et d'oxyde ; comme la poudre n'est jamais rigoureusement pure, un peu d'aluminium fait toujours défaut.

Les métaux préparés par la méthode Goldschmidt sont tout à faits exempts de carbone ; les anciennes méthodes fondées sur la réduction des oxydes par le charbon fournissent toujours, au contraire, des métaux souillés de carbone dont l'affinage est une opération longue et délicate. En particulier la métallurgie à l'aluminium a résolu, pour la première fois, le problème de la préparation d'un fer sans carbone.

Avantage de l'aluminium. — J'ai insisté plus haut sur l'importance de la non volatilisation de l'aluminium ; il est une autre propriété de ce métal qui le rend extrêmement avantageux comme agent réducteur, c'est sa faible masse atomique, ou, pour mieux dire, la petitesse de son équivalent vis-à-vis de l'oxygène. 54 grammes d'aluminium sont combinés dans l'alumine à 3×16 grammes d'oxygène, par suite $\frac{54}{3} = 18$ grammes d'aluminium suffisent pour s'emparer d'un atome d'oxygène. C'est, en dehors du glucinium et du lithium qui ne peuvent entrer ici en considération, à cause de leur rareté, le métal qui, sous un poids donné, absorbe la plus grande quantité d'oxygène.

Ainsi 18 grammes d'aluminium permettront de préparer 55 grammes de manganèse, 35 grammes de chrome, 206 grammes de plomb, etc.

La difficile fusion de l'alumine concourt à isoler le métal des parois du four ; au contact de ces parois elle se solidifie rapidement et forme une croûte solide qui consolide la brasque initiale.

Préparation des alliages. — La méthode s'applique à la préparation des alliages. On remplace alors l'oxyde à réduire par un mélange des oxydes des métaux à allier, mélange fait en proportions convenables pour réaliser un alliage de titre déterminé. Soit à préparer un alliage de fer et de titane, un ferro-titane à 20 % de titane. Proposons-nous de chercher la quantité en sesquioxyde de fer qu'il faut additionner à une molécule d'acide titanique pour le traitement par l'aluminium.

$$Ti = 50 \quad TiO^2 = 82$$
$$Fe = 56 \quad Fe^2O^3 = 160 \quad Fe^2 = 112$$

A 50 de titane il faut allier 200 de fer pour faire un alliage à 20 %, or ; ces 200 de fer sont contenus dans $\frac{160 \times 200}{112} = 285,7$ de sesquioxyde. Il faudra donc mêler ensemble 80 parties d'acide titanique pour 285,7 parties d'oxyde ferrique.

M. Goldschmidt, à Essen-sur-Ruhr en Allemagne, et la Société Électrochimique en France fabriquent actuellement du chrome et du manganèse exempts de carbone pour les besoins de l'industrie.

Préparation du chrome et du manganèse. — Le chrome exempt de carbone présente un avantage considérable pour la fabrication des aciers chromés. Jusqu'au jour où l'on est parvenu à préparer du chrome pur au four électrique, les métallurgistes ne disposaient que de ferro-

chromes dosant au maximum 65 % de chrome et de 8 à 12 % de carbone ; ils se trouvaient, par suite, limités dans l'addition de chrome à leurs aciers par la nécessité de ne pas dépasser une certaine dose de carbone ; au contraire, avec le chrome préparé à l'aluminium, la teneur totale de l'acier en carbone n'est pas modifiée par l'incorporation du chrome.

La préparation se fait dans des fours spéciaux rappelant la forme du creuset. On verse d'abord une petite quantité du mélange dans le creuset, puis on l'enflamme. Aussitôt que la réaction est terminée, on projette de nouveau du mélange, et ainsi de suite jusqu'au moment où le four est complètement rempli. A chaque nouvelle addition, la couche de corindon qui est solidifiée superficiellement reprend aussitôt l'état liquide et se laisse traverser par le métal qui continue à s'isoler. A la fin de l'expérience, on trouve tout le métal réuni à la partie inférieure en un seul culot solide.

Les mêmes usines produisent un alliage cuivre-chrome à 10 % de chrome qui possède la propriété de s'allier plus facilement que le cuivre, et sert de matière première dans la préparation de bronzes spéciaux.

Le manganèse s'obtient comme le chrome; mais il ne semble pas jusqu'ici être consommé en aussi grande quantité. Les ferromanganèses à 90 % du haut-fourneau répondent dans la plupart des cas aux desiderata des métallurgistes qui ne semblent point s'intéresser au manganèse exempt de carbone. Il paraîtrait qu'on commence à utiliser le manganèse comme agent désoxydant à la place du phosphore, de l'aluminium, du magnésium, dans la coulée des aciers, des bronzes et des autres alliages. L'aluminium, le phosphore et le magnésium sont le plus souvent gênants, quand on les prend en excès, de sorte qu'il vaut mieux utiliser d'abord l'aluminium à la préparation du manganèse, et employer ensuite ce métal comme agent réducteur, un excès de ce dernier corps ne modifiant pas d'une manière nuisible les propriétés de l'alliage.

Le manganèse de Goldschmidt a des propriétés tout à fait différentes de ceux de Deville et de Brünner, c'est un métal brillant que les agents atmosphériques n'attaquent pas et qui se comporte à l'air comme le nickel. Il s'allie facilement au cuivre, au chrome, et forme des alliages employés dès maintenant dans la production de certains bronzes.

M. Goldschmidt a préparé également des ferrotitanes dont la teneur variait de 20 à 40 % ; ces alliages incorporés à l acier permettent de préparer des aciers titanés. Il sera possible également de produire des ferrotungstènes, ferromolybdènes, également commodes pour introduire leurs éléments dans les aciers.

M. Stavenhagen [1] a cherché vainement ces temps derniers à préparer le tungstène et le molybdène à l'état fondu par la méthode Goldschmidt ; la température produite n'est point suffisante pour amener ces métaux à la fusion. Il a pu cependant augmenter la température et obtenir ces métaux en lingots par l'artifice suivant. Aussitôt que la réaction est terminée, il projette dans le creuset, au-dessus du corindon encore liquide, des feuilles d'aluminium et de l'oxygène liquide préparé par l'appareil Linde ; il se produit aussitôt une combustion excessivement vive et rapide du métal qui a pour effet d'échauffer les corps environnants, c'est-à-dire l'alumine et le molybdène ou le tungstène qui l'accompagnent, et de les porter à leur température de fusion.

Réduction des sulfures. — L'aluminium peut servir aussi à isoler les métaux de leurs sulfures ; toutefois ses propriétés réductrices n'ont plus ici la même importance et la même généralité. Le tableau suivant, qui donne la chaleur des combinaisons de 1 atome de S avec les différents métaux, montre que l'aluminium n'arrive plus cette fois en tête de la série.

Calcium	104,3 calories	Cobalt	21,9 calories
Potassium	103,5 »	Thallium	21,7 »
Strontium	99,3 ? »	Cuivre	20,3 »
Sodium	89,3 »	Plomb	20,3 »
Magnésium	79,4 »	Nickel	19,5 »
Manganèse	45,6 »	Bore	12,6 »
Zinc	43,0 »	Antimoine	11,5 »
Aluminium	42,0 »	Mercure	10,6 »
Cadmium	34,4 »	Silicium	5,2 »
Fer	24,0 »	Argent	3,0 »

Alors que l'aluminium réduit toujours les sulfures de cadmium, de fer, de cobalt, de cuivre, de plomb, de nickel, etc., il est sans action sur les sulfures alcalins, alcalino-terreux, sur ceux de magnésium, de manganèse et peut-être de zinc. De plus, on remarque que, pour la mise en liberté d'un même poids de métal, la chaleur dégagée et par suite la température est beaucoup moins élevée avec le sulfure qu'avec l'oxyde. Dans le cas du plomb, par exemple, la préparation de 207 grammes dégage avec l'oxyde 80,4 cal., avec le sulfure seulement 21,8 cal. ; comme la capacité des masses réagissantes est sensiblement la même dans les deux cas, on voit en gros

(1) *Berichte*, 1899, p. 513.

que la variation de température sera presque quatre fois plus faible avec le sulfure qu'avec l'oxyde.

$$\text{I.} \begin{cases} PbO + \frac{1}{3} Al^2 = \frac{1}{3} Al^2O^3 + Pb + 80,4 \text{ cal.} \\ PbO + \frac{1}{3} Al^2 = \frac{1}{3} Al^2O^3 + Pb + 21,8 \text{ cal.} \end{cases}$$

Aussi, dans la plupart des cas, la réaction ne se propage pas d'elle-même à la température ordinaire et il est nécessaire de chauffer le mélange.

Le sulfure de cuivre donne cependant de bons résultats et n'exige aucune intervention calorifique extérieure.

La facile fusion du sulfure d'aluminium facilite beaucoup la séparation du métal et rend inutile les températures élevées nécessaires pour la fusion de l'alumine.

Il peut être avantageux, dans certains cas, de remplacer l'oxyde par le sulfure, ou tout au moins d'utiliser le mélange des deux pour la réduction.

On peut encore augmenter la quantité de chaleur produite dans la décomposition en remplaçant le sulfure par un sulfate qui apporte avec lui de l'oxygène susceptible de se combiner avec l'aluminium ; mais, dans la plupart des cas, les réactions sont trop violentes et explosives. Avec le sulfate de plomb, l'expérience serait certainement fort dangereuse.

$$\text{II.} \quad SO^4Pb + \frac{5}{3} Al^2 = \frac{4}{3} Al^2O^3 + \frac{1}{3} Al^2S^3 + Pb + 351,2 \text{ cal.}$$

La chaleur dégagée, 351,2 cal. pour l'équation précédente, se réduit à $\frac{351,2}{5} = 70,3$ cal. quand on la divise par cinq pour la rapporter à $\frac{1}{3}$ Al^2O^3 ou Al^2S^3 et la rendre comparable aux équations (I). L'énergie calorifique est cette fois presque égale à celle de la réduction de l'oxyde.

D'une façon générale les réactions avec les sulfates sont extrêmement violentes, plus dangereuses qu'avec les nitrates eux mêmes. Pour en donner une idée, il est facile de répéter l'expérience suivante, faite par Goldschmidt devant la *Society of Chemical Industry*. On place un mélange de sulfate de chaux et de poudre d'aluminium dans un petit cylindre en papier maintenu verticalement dans un bain de sable ; on enflamme le papier avec une allumette, celui-ci brûle avec une température insuffisante pour provoquer la réaction du mélange, mais si l'on se sert de la cartouche au bioxyde de baryum, le tout brûle avec une flamme éblouissante comme une fusée.

Les chlorures sont des corps trop volatils pour qu'on puisse leur appliquer la méthode de réduction à l'alumiuium. Les propriétés réductrices de ce métal sur la série des chlorures sont du même ordre que dans la série des sulfures, mais avec des dégagements calorifiques plus grands. Aussi les chlorures alcalins, alcalino-terreux, ceux de magnésium, de manganèse se seront pas décomposés par l'aluminium.

C'est à la suite de recherches entreprises d'abord sur les sulfures par M. Claude Vautin de Londres que M. Goldschmidt fut amené à concevoir sa méthode. Claude Vautin, ayant besoin de sulfure d'aluminium, eut l'idée de réduire le sulfure de plomb par l'aluminium, en imitant ainsi la réaction bien connue entre la galène et le fer :

$$3PbS + Al^2 = Al^2S^3 + 3Pb \qquad PbS + Fe = FeS + Pb.$$

Le mélange fut placé dans un creuset chauffé dans un fourneau. Aussitôt que le contenu eut atteint le bon rouge, la réaction se fit avec production d'une chaleur considérable. La même expérience répétée avec le sulfure de fer dans un creuset, en fer permit d'obtenir dans le creuset un culot de fer fondu. Cette dernière expérience mettait bien en évidence la haute température produite à l'intérieur du creuset puisque le fer arrivait à la fusion, tandis que le creuset du même métal n'éprouvait pas la moindre déformation, parce qu'il restait en grande partie à la température du fourneau. Ces faits, communiqués par M. Vautin à M. Goldschmidt, donnèrent à ce dernier l'idée féconde de chercher à supprimer toute source calorifique extérieure, et furent l'origine de son élégant procédé métallurgique.

Corubis

Comme produit secondaire de la préparation du chrome, on obtient de l'alumine fondue ou corindon qui présente une dureté remarquable. L'expérience a démontré que ce corindon artificiel était beaucoup plus dur que le corindon naturel et constituait, par conséquent, une matière précieuse pour la fabrication des meules à aiguiser. Sa dureté est telle que les diamants noirs employés à la perforation peuvent à peine l'entamer ; en revanche, il est cassant et le travail de sa porphyrisation n'est pas coûteux. Les meules fabriquées avec cette nouvelle matière, à laquelle l'auteur a donné le nom de *corubis*, présentent un grand pouvoir d'affilage en même temps qu'une résistance à l'usure remarquable. L'utilisation de ce produit secondaire abaisse d'autant le prix de revient du métal.

La présence d'un peu de chrome dans le corindon a pour effet, comme on le sait depuis longtemps, de le transformer en rubis ; aussi le corindon qui provient de la préparation du chrome contient-il toujours dans ses géodes de nombreux petits cristaux de rubis, identiques par toutes leurs propriétés avec les cristaux de rubis naturel. Ils n'ont malheureusement aucune valeur commerciale à cause de leurs dimensions trop réduites.

Production de hautes températures

La comparaison faite précédemment entre l'énergie calorifique mise en jeu pendant le même temps et dans le même espace par le four électrique ordinaire et le four électrique secondaire permet de se rendre compte que l'aluminium constitue un puissant combustible, susceptible, dans certains cas, de recevoir des applications.

Comme comburant on ne peut employer l'air ou l'oxygène ; en effet, l'aluminium ne brûle pas ou brûle difficilement au contact de l'oxygène gazeux ; quand on le chauffe au chalumeau à gaz oxhydrique on parvient cependant à l'enflammer et à produire une combustion vive ; mais, chose curieuse, même avec un grand excès d'oxygène, la combustion n'est pas complète, et, au lieu d'obtenir de l'alumine pure, il se forme, comme l'a montré M. Pionchon(1), un mélange ou une combinaison d'alumine avec un sous-oxyde d'aluminium : $Al^2O.\ 2\,Al^2O^3$.

L'aluminium en poudre brûle cependant beaucoup mieux ; quand on chauffe fortement un peu de cette poudre dans un petit têt en terre, elle s'enflamme et continue à brûler soit dans l'air, soit dans une atmosphère d'oxygène en produisant une très vive incandescence sans la moindre trace de flamme, comme on pouvait le prévoir étant donné la non volatilité du métal. C'est une très belle expérience de cours.

On sait également depuis longtemps que les feuilles battues d'aluminium obtenues, pour la première fois par Degousse à Paris, brûlent très facilement à l'air ; elles ont même été, dans ces derniers temps, l'occasion d'un commencement d'incendie.

L'air ou l'oxygène liquides facilitent beaucoup la combustion de l'aluminium ; la facilité avec laquelle on les produit aujourd'hui pourra permettre dans certains cas spéciaux, comme l'a déjà fait Stavenhagen, de réaliser très avantageusement de très hautes températures.

Mais au lieu de prendre comme comburant l'oxygène libre, il vaut mieux prendre l'oxygène combiné dans un corps peu coûteux, comme l'oxyde de fer par exemple. Une société s'est déjà constituée à Berlin, pour appliquer le mélange oxyde de fer et aluminium à la soudure des métaux et à l'échauffement de certaines pièces métalliques dans certaines conditions.

Je suppose, par exemple, qu'on veuille porter rapidement un rivet au rouge. Dans une caisse en bois contenant du sable, on dispose le rivet au centre du mélange calorifique, additionné lui-même de sable pour éviter une température élevée, on recouvre le tout de sable en ménageant un petit endroit par lequel on met en relation la cartouche d'allumage avec le mélange. La réaction produite, on retire aussitôt le rivet parfaitement rouge et prêt à être forgé. Il est bien certain que ce mode de chauffage de rivet ne pourra être avantageux que dans des conditions très spéciales.

C'est surtout pour la soudure des métaux que ce mode de chauffage est économique. Pour souder deux tubes métalliques on les dispose convenablement l'un à la suite de l'autre, en plaçant sur leur surface de contact la soudure mêlée avec un décapant comme le borax, le tout est enveloppé d'une quantité convenable du mélange combustible, quantité fixée à l'avance par des expériences préliminaires, et finalement on recouvre l'ensemble avec du sable pour éviter les pertes de chaleur par rayonnement et économiser le combustible. On allume la cartouche et on laisse refroidir : les deux tubes sont soudés. La scorie d'alumine et de fer qui entoure les deux tubes métalliques se détache ensuite facilement et totalement avec quelques coups de marteau.

La soudure d'un tube de cuivre de 2,5 cent. de diamètre ne consomme que 0 fr. 15 d'aluminium.

Le procédé est encore plus avantageux pour la soudure des tubes de fer ou d'acier ; on n'emploie plus de soudure. Il suffit de maintenir fortement appliquées l'une sur l'autre les deux surfaces à souder, à l'aide de tirants, et de porter à une température convenable à l'aide du mélange alumino thermique le système ainsi disposé. Les deux surfaces se soudent elles-mêmes solidement, et de telles soudures sont susceptibles de résister à des pressions considérables. D'ailleurs, si l'on pratique une section dans les tubes ainsi soudés pour se rendre compte de leur adhérence, on constate que la partie soudée est absolument homogène et ne constitue pas un point de faible résistance pour le tuyau. D'après M. Goldschmidt, la soudure d'un tube de fer de 50 millimètres coûte environ 2 fr. 50 à 3 fr. 75 tandis qu'il est difficile d'avoir un bon joint à moins de 6 fr. 20 à 8 fr. 75. Quant aux joints faits en vue de résister à de grandes pressions, leur prix de revient par les méthodes ordinaires en est beaucoup plus élevé.

L'aluminium est employé également comme combustible dans la pose des rails pour tramways électriques. On enseignait autrefois comme application de la dilatation des métaux qu'il était nécessaire, dans la pose des rails, de ménager entre eux un vide suffisant pour permettre à la dila-

(1) *Comptes-Rendus*, 1893, t. II, p. 328.

tation de se produire pendant les grandes chaleurs d'été, sinon la dilatation aurait pour effet de déformer les rails. L'expérience a montré depuis que ce danger était beaucoup moins grave qu'on ne le croyait et qu'il était possible de raccorder d'une manière rigide deux rails consécutifs sans le moindre inconvénient, surtout quand les rails sont noyés, comme ceux des tramways, dans les pavés des rues. On a donc appliqué l'*alumino-thermie*, pour employer l'expression de Goldschmidt, à la soudure de ces rails. L'opération se fait exactement comme pour la soudure des tubes ; après avoir appliqué exactement l'une contre l'autre les extrémités bien dressées des deux rails à souder, on les réunit par des tirants à vis qui maintiennent fortement comprimées l'une sur l'autre les deux surfaces à souder. Avec des feuilles de tôle on forme rapidement autour de la ligne de soudure une petite boîte, puis autour de celle-ci une seconde ; dans la première on place le mélange aluminium et oxyde de fer, dans l'extrémité extérieure le sable isolant. Les rails ainsi soudés constituent un excellent fil conducteur pour le courant de retour ; en outre ils suppriment complètement les oscillations des voitures, produites par le passage d'un rail au suivant.

Le mélange alumino-thermique est particulièrement commode quand on veut localiser en un point l'échauffement d'un métal, la rapidité de la combustion empêche en effet la chaleur de se communiquer en dehors des parties métalliques éloignées du mélange. Il est très facile, par exemple, de faire un trou dans une lame de fer de 2,5 cent. d'épaisseur.

Dans toutes ces expériences de chauffage, il est bien inutile d'employer de l'aluminium pur. On peut donc préparer économiquement pour cet usage un excellent aluminium en électrolysant simplement des alumines naturelles comme les bauxites blanches ; on supprime ainsi, dans la préparation du métal, une opération longue et coûteuse, la purification de l'alumine.

De l'ensemble de cet exposé, il est possible de dégager comme conclusions les deux faits suivants :

1° Les propriétés réductrices si remarquables de l'aluminium, longtemps méconnues, se trouvent aujourd'hui, après un grand nombre de recherches poursuivies par divers chimistes, en parfait accord avec les prévisions thermiques. La considération des quantités de chaleur, en limitant et précisant les tâtonnements des chercheurs, eût permis de prévoir beaucoup plus tôt ces résultats.

2° La méthode Goldschmidt constitue un procédé métallurgique excessivement élégant, qui permet aujourd'hui de préparer, souvent économiquement, toutes les combinaisons possibles des métaux entre eux et, par suite, d'entreprendre une étude systématique des alliages. Elle me paraît marquer un progrès considérable dans l'industrie métallurgique, en laissant entrevoir un horizon immense de recherches nouvelles basées sur son application.

NOUVELLES MATIÈRES COLORANTES A FONCTIONS ACIDES

Par **M. Maurice Prud'homme.**

Les colorants, leucobases ou chromogènes, renfermant des groupes AzH^2, sont traités, en liqueur acide, par un mélange d'aldéhyde formique et de bisulfite de soude [1].

Fuchsine. — On dissout 10 grammes de fuchsine dans 1 litre d'eau, additionné de 150 grammes de SO^4H^2 au 1/10, et on y ajoute 50 grammes de CH^2O à 40 % et 150 grammes de SO^3NaH à 34°B. On chauffe 1 heure, ou laisse en contact de 24 à 48 heures. La liqueur devient d'un beau violet. Elle n'est plus précipitée, mais simplement décolorée par les alcalis, et se recolore par les acides. Le sel marin ne donne qu'une précipitation incomplète.

Le coton, mordancé au tannin et à l'émétique, ne se teint pas, même en bain neutre. Sur bain acide, la laine se teint en un beau violet. Enfin, une réduction ménagée, à froid, au moyen de Zn et HCl, donne une liqueur incolore, qui se recolore rapidement à l'air : la réduction, faite à chaud et poussée à fond, donne un leucodérivé stable. Ce double caractère montre que le colorant continue à appartenir à la série des dérivés aminés du triphénylméthane [2].

Il se comporte comme une fuchsine *alcoylée et sulfonée.*

La fuchsine acide, dans les mêmes conditions, se modifie aussi dans le même sens que la fuchsine non sulfonée, mais le violet obtenu est plus rouge.

P-nitro-diaminotriphénylméthane. — Cette leucobase dissoute dans HCl, traitée par le mélange de CH^2O et de SO^3NaH, puis oxydée au moyen de PbO^2, donne un colorant *vert*, ce qui indique bien l'alcoylation des groupes AzH^2. Ce vert ne teint pas le coton mordancé au tannin, mais teint la laine sur bain acide.

Si au lieu d'oxyder par PbO^2 la leucobase transformée, on la traite à froid rapidement par Zn et HCl, qu'on filtre et fasse bouillir, elle doit, d'après une réaction que j'ai indiquée [3], se transformer en violet. On obtient en effet, de cette manière, un violet acide.

(1) *Moniteur scientifique*, 1898, Brevets P. 65 et 217, 1900 Brevets P. 88.
(2) *Ibidem*, 1897, P. 629. — (3) *Moniteur scientifique*, 1896, P. 177 et 505.

Thionine. — Le violet Lauth se transforme, sous l'action de CH^2O et SO^3NaH, en un bleu méthylène sulfoné, qui teint bien la laine et la soie en bain acide. Ce bleu résiste bien à la lumière.

Safranine. — La phénosafranine donne naissance à un colorant, qui teint la laine sur bain acide en une nuance très vive, rappelant les rhodamines à ton bleuâtre. Ce colorant est malheureusement d'une fugacité très grande à la lumière.

Nitranilines. — Les nitranilines ne sont pas des colorants proprement dits, mais de simples chromogènes. Elles se transforment, sous l'action de CH^2O et SO^3NaH, en colorants jaunes acides très vifs et très francs sur laine.

Le grand défaut de tous ces colorants est de se décomposer, avec départ d'acide sulfureux, quand on les traite longuement à l'ébullition par un acide minéral. Le groupe SO^3H n'est donc pas fixé directement au noyau benzénique, mais par l'intermédiaire de l'aminogène.

L'acide sulfureux dosé correspond à 1 molécule par AzH^2.

La réaction se représentera ainsi :

(1) $$CH^2O + SO^3H^2 = CH^2 \begin{cases} SO^3H \\ OH \end{cases}$$

(2) $$R\,AzH^2 + CH^2 \begin{cases} SO^3H \\ OH \end{cases} = RAz \begin{cases} CH^2.SO^3H \\ H \end{cases} + H^2O.$$

Cette formule est parallèle à celle de l'exochlore méthylènaniline.

Comme on pouvait s'y attendre, le mélange de CH^2O et SO^3NaH est sans action sur les colorants dont les aminogènes sont alcoylés, ainsi que sur les corps imidés.

Nouveau colorant bleu, solide aux alcalis, de constitution spéciale

Quand le noyau benzénique non aminé de la leucobase d'un vert malachite est sulfoné en *ortho* par rapport au carbone méthanique, le colorant, obtenu par l'oxydation de cette leucobase, témoigne d'une résistance particulière à l'action décolorante des alcalis.

Ce fait résulte des observations successives de M. Suais et de M. Sandmeyer. Le premier, en condensant l'acide m-sulfanilique sur un benzhydrol, et en remplaçant le groupe AzH^2 par un atome d'hydrogène, a préparé la leucobase d'un vert malachite orthosulfoné qui, par oxydation, se transforme en une matière colorante « solide aux alcalis ». Le second est arrivé au même résultat par l'action de l'aldéhyde benzoïque orthosulfonée sur les amines tertiaires.

J'ai obtenu un colorant de la même classe, en partant du tétraméthyltriaminodiphényltolylméthane, préparé d'après la méthode de M. E. Nœlting, en condensant le benzhydrol sur la p-toluidine, en présence de HCl.

Dans ce corps, l'aminogène se trouve en ortho vis-à-vis du carbone central.

J'ai transformé cet AzH^2 en $AzH.CH^2.SO^3H$, au moyen de la méthode décrite dans la note précédente.

En posant $C^6H^5Az(CH^3)^2 = A$, la leucobase sera :

$$H - C = A^2$$

(noyau benzénique portant $AzH.\,CH^2SO^3H$ et CH^3)

Elle est oxydée par PbO^2, en milieu acétique. Le plomb est précipité au moyen de SO^4Na^2, et la liqueur filtrée traitée à chaud par CO^3Ba.

La solution du colorant ainsi obtenue est d'un beau bleu, que les alcalis ne décolorent pas. En présence de SO^4H^2 et de SO^4Na^2, elle teint la soie en bleu et la laine en bleu-verdâtre.

Ce nouveau colorant renferme un groupe SO^3H en ortho par rapport au carbone central : mais au lieu d'être relié directement au noyau benzénique, cet SO^3H est uni à ce noyau par l'intermédiaire du groupe $AzH.CH^2$.

La propriété caractéristique des colorants « solides aux alcalis » n'en subsiste pas moins, et la règle établie par MM. Suais et Sandmeyer est donc vérifiée dans ce cas et se trouve en même temps élargie.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE. — ÉLECTROCHIMIE

Sur l'électrolyse, avec diaphragme, des solutions de chlorures alcalins.

Par MM. **F. Fœrster** et **F. Jorre**.

(*Zeitschrift für anorganische Chemie*, 20 février 1900).

I. — Partie théorique

Bien que les phénomènes principaux de l'électrolyse, avec diaphragme, des chlorures alcalins, aient fait le sujet de plusieurs études, en particulier des recherches de Fohg ([1]), et que la pratique de la fabrication de la soude nous ait aussi renseignés sur certains points, la théorie un peu complète de ce sujet n'a pas encore, à notre connaissance, été donnée.

A. — Les processus chimiques dans les compartiments cathodique et anodique

Dans l'électrolyse d'une solution d'un chlorure alcalin, lorsque la cathode et l'anode sont séparées par une cloison poreuse, il se produit, à la cathode, l'hydrate alcalin en quantité correspondante au courant employé et de l'hydrogène qui mélange rapidement l'alcali à toute la solution contenue dans le compartiment cathodique. La base atteint rapidement le diaphragme et le traverse, en partie sous l'action du courant, en partie par simple diffusion. L'opération ne diffère donc pas, essentiellement, d'une électrolyse sans diaphragme et nous devons trouver certaines relations entre les phénomènes qu'offrent ces deux sortes d'expériences. Dans l'un des cas, à peu près tout le chlore formé à l'anode et l'alcali formé à la cathode se combinent pour donner des composés des acides oxygénés du chlore ; dans l'autre, quand on emploie un diaphragme, il ne disparaît qu'une certaine fraction de l'alcali et du chlore formés, et ce qui reste constitue le rendement du courant. Nous traiterons, dans un autre chapitre, des phénomènes qui influencent ces pertes et nous nous occuperons tout d'abord *de ce que deviennent les ions hydroxyle lorsqu'ils arrivent dans le compartiment de l'anode.*

Il faut, tout d'abord, pour simplifier les hypothèses et leur preuve expérimentale, supposer que l'anode est absolument inattaquable, qu'elle consiste, par exemple, en platine iridié. En outre, nous éliminerons l'influence de la température en opérant toujours à la température ordinaire (20° environ).

Si la concentration en chlore est forte, l'électrolyse du sel produit, au début, pour ainsi dire exclusivement du chlore, ce gaz sature la solution anodique et s'échappe du compartiment en brassant continuellement le liquide. Les ions métalliques effectuent leur migration à travers le diaphragme, de sorte que, au cours de l'électrolyse, la solution s'appauvrit relativement vite en chlorure. Il en est autrement lorsqu'on opère sans diaphragme. Dans ce cas, au commencement, la moitié du chlore formé repasse à l'état d'ions, par suite de la production d'hypochlorite ; et ensuite les 5/6, par suite de la production de chlorate ; la concentration diminue donc beaucoup plus lentement que lorsqu'on emploie un diaphragme.

Une autre différence notable entre les deux expériences, c'est que, vu la solubilité du chlore dans une solution de chlorure, les ions hydroxyle qui, au début de l'électrolyse, passent à travers le diaphragme se trouvent, dons le compartiment de l'anode, en présence d'un *excès* de chlore. D'après nos recherches antérieures ([2]), il doit se former, dans ce cas, de l'acide hypochloreux, suivant l'équation :

$$(1) \qquad \overset{+}{R} + \overset{-}{OH} + Cl^2 = \overset{+}{R} + \overset{-}{Cl} + HOCl.$$

On n'avait déduit cette réaction que de considérations théoriques ; l'expérience suivante montre qu'elle correspond bien à la réalité : On additionna 50 centimètres cubes d'une solution d'eau de chlore qui contenait une quantité de chlore équivalant à 0,0632 gr. d'oxygène, de 4 centimètres cubes de soude normale, de façon qu'on eut une solution contenant deux équivalents de chlore pour un équivalent d'alcali, puis on y fit passer, aussitôt après, un violent courant d'air afin de chasser tout le chlore libre restant. Après ce traitement, il restait en solution 0,0632 gr. d'oxygène à l'état d'hypochlorite ; le liquide ne contenait donc plus de chlore libre après l'addition de soude et tout l'oxygène actif était à l'état d'acide hypochloreux, comme on pourra s'en convaincre par des expériences que nous décrirons plus loin.

Au cours de l'électrolyse il passe toujours plus d'alcali dans le compartiment anodique, tandis que la solution qui y est contenue s'appauvrit toujours plus en chlorure et devient toujours plus apte à dissoudre le chlore. L'accroissement en chlore est plus lent que celui en alcali, de sorte que l'excès de chlore devient toujours plus faible. Lorsque la quantité d'ions hydroxyle migrant à travers le diaphragme devient assez considérable pour qu'il n'y ait plus deux équivalents de chlore libre pour un d'alcali, il commence à se faire dans la solution le sel de l'acide hypochloreux. Ce sel se trouve en

(1) *Diss.*, Iéna, 1889.
(2) *Journ. Pr. Chem.*, **59**, 88.

présence d'un excès relativement considérable d'acide hypochloreux qui l'oxyde en chlorate, suivant l'équation :

$$2\,HOCl + \overset{+}{R} + \overset{-}{ClO} = \overset{+}{R} + \overset{-}{ClO^3} + 2\,\overset{+}{H} + 2\,\overset{-}{Cl}.$$

L'acide chlorhydrique libéré sépare de nouveau de l'acide hypochloreux et la réaction ne prend fin que lorsque le 1/3 de l'hypochlorite total a disparu. Comme résultat final on trouve que la quantité initiale d'acide hypochloreux reste en solution comme acide hypochloreux, tandis que la quantité initiale d'hypochlorite a été transformée en chlorate.

Nous citerons, à l'appui de cette manière de voir, l'expérience suivante :

Une solution d'acide hypochloreux, préparée suivant la méthode de Balard, renfermait, dans 100 centimètres cubes, à côté de 0,0352 gr. d'oxygène à l'état de chlorate, 0,4584 gr. d'oxygène à l'état d'hypochlorite, c'est-à-dire à peu près autant qu'on en trouve dans la solution anodique lors de l'électrolyse avec diaphragme et anode inattaquable, d'une solution de chlorure de potassium. Cette solution fut saturée de chlore, elle en absorba une quantité équivalant à 0,1104 gr. d'oxygène. 50 centimètres cubes de la solution contenaient donc :

Oxygène à l'état de HOCl	0,2292 gramme
» » HO^3Cl	0,0176 »
» équivalant au chlore dissous	0,0552 »
Total	0,3020 gramme

A ces 50 centimètres cubes on ajouta 6,9 cc. de soude normale, de façon à transformer tout le chlore dissous en hypochlorite et on fit passer un violent courant d'air dans la solution pendant un quart d'heure.

La solution contenait :

Oxygène à l'état de HOCl	0,2294 gramme
» » RO^3Cl	0,0687 »
» » ROCl	0,0041 »
Total	0,3022 gramme

La quantité d'acide hypochloreux libre n'avait donc pas varié, l'hypochlorite produit par l'action du chlore sur la soude s'était presque entièrement transformé en chlorate. Au bout de 2 heures la solution ne contenait plus du tout d'acide hypochloreux combiné.

Lorsque, donc, la quantité de soude ayant traversé le diaphragme devient toujours plus considérable au cours de l'électrolyse, la teneur en acide hypochloreux libre croît lentement, les ions hydroxyle fournissent, en effet, plus d'hypochlorite que l'acide hypochloreux. Lorsque la seconde réaction cesse finalement, la concentration en acide hypochloreux libre a atteint son maximum ; à partir de ce moment il y a neutralisation partielle de l'acide hypochloreux, et, par conséquent, production ultérieure de chlorate à partir de l'hypochlorite ainsi formé ; la quantité d'acide hypochloreux libre diminue constamment dès lors.

Il se peut, si tous les ions hydroxyle servent à produire de l'hypochlorite, que l'oxygène actif reste à l'état d'acide hypochloreux, sans que celui-ci se transforme indirectement en chlorate.

Dans ce dernier cas, pour deux équivalents d'hydroxyle qui pénètrent dans le compartiment des anodes, il disparaît deux équivalents de chlore ; le rendement en chlore est donc diminué dans le même rapport que le rendement en alcali. Tant qu'il se forme de l'acide hypochloreux, il disparaît deux équivalents de chlore pour un équivalent d'hydroxyle, suivant l'équation (1), et le rendement en chlore doit être inférieur au rendement en alcali. Cela doit être le cas au commencement de l'électrolyse, et ensuite le rendement en chlore doit se rapprocher toujours plus du rendement en alcali.

L'acide hypochloreux oxyde aussi, à la longue et en faible proportion, le chlorure alcalin :

(3) $$3\,HOCl + \overset{+}{R} + \overset{-}{Cl} = \overset{+}{R} + \overset{-}{ClO^3} + 3\,\overset{+}{H} + 3\,\overset{-}{Cl}$$

et l'acide chlorhydrique libéré attaque une autre portion d'acide hypochloreux avec production de chlore libre :

(4) $$3\,\overset{+}{H} + 3\,\overset{-}{Cl} + 3\,HOCl = 3\,H^2O + 3\,Cl^2$$

Dans cette réaction, pour 12 équivalents d'oxygène actif qui disparaissent, il se forme 6 équivalents de chlore, et le rapport de ces deux quantités est le même que dans la formation de l'acide hypochloreux. Cette production secondaire de chlore tend à rapprocher le rendement en chlore du rendement en alcali.

D'autre part, ce rendement diminue du fait que les ions $\overset{-}{ClO}$, quelque faible que soit leur concentration en présence d'acide hypochloreux libre, prennent part à l'électrolyse. Il s'ensuit qu'une certaine fraction du travail du courant sert, au lieu de produire du chlore, à dégager de l'oxygène et à restituer de l'acide hypochloreux libre, sans que la réaction du chlore sur l'hydroxyle, réaction qui se fait d'autre part, en soit gênée.

Les considérations qui précèdent permettent de fixer les conditions les plus favorables à la production électrolytique du chlore et des alcalis. Plus la base produite dans le compartiment des cathodes

passe dans celui des anodes, moins ces conditions sont remplies. On peut prédire, sans autre preuve — en supposant que la concentration en chlorure ne diminue pas — que l'acide hypochloreux libre disparaîtra peu à peu et que son sel alcalin restera en solution ; il en résultera une forte augmentation de la concentration des ions $\overline{ClO}$. L'acide, mis en liberté quand ils se déchargent à l'anode, remplacera, de plus en plus, pour former du chlorate, celui qui avait été produit au début par l'excès de chlore. Dans nos expériences nous n'avons pas étudié ces phénomènes qui forment le passage entre les électrolyses avec et sans diaphragme.

A côté des ions $\overline{ClO}$, il faut considérer, dans les phénomènes de décharge à l'anode, les anions de l'eau et, si l'électrolyse est de longue durée, ceux du chlorate formé.

C'est à la décharge d'un certaine quantité d'ions $\overline{OH}$, qu'il faut rapporter, comme Haber et Grindberg [1] l'ont, pour ainsi dire, prouvé, la production d'oxygène à l'anode, dans l'électrolyse des solutions d'acide chlorhydrique. Lorsque ces solutions sont fortement concentrées, il ne se forme que des traces d'oxygène ; ce n'est que, lorsque l'acide contient 30 à 40 grammes par litre de HCl, que le dégagement devient suffisamment abondant pour qu'on soit forcé d'en tenir compte dans la pratique, ainsi que ces auteurs l'ont montré. Nous extrayons de leur mémoire les chiffres suivants, qui sont spécialement intéressants pour nous.

Concentration de l'acide chlorhydrique	$^0/_0$ du travail du courant employé à la décharge à l'anode des ions $\overline{OH}$ pour une densité de courant de	
	0,2 ampère/cent. carré	0,02 ampère/cent. carré
Normal (3,65 gr. HCl dans 100 centimètrés cubes)	1,7	0,9
Normal, saturé aux 2/3 par Na (1,22 gr. HCl + 3,90 gr. NaCl dans 100 centimètres cubes)	5,6	4,4
1/3 Normal (1,22 gr. HCl dans 100 centimètres cubes)	16,9	9,8
1/10 Normal (0,365 gr. HCl dans 100 centimètres cubes)	33,5	34,8

Ces expériences montrent dans quelles proportions le dégagement d'oxygène à l'anode est influencé par le potentiel à l'anode et par le rapport des concentrations des ions $\overline{Cl}$ et $\overline{OH}$.

Par conséquent, dans une solution neutre de chlorure alcalin, la production d'oxygène sera plus abondante, toutes choses égales d'ailleurs, que dans une solution équivalente d'acide chlorhydrique. La concentration des ions $\overline{Cl}$ est, à peu près, la même dans les deux cas ; par contre, en solution acide, par suite de la forte concentration en ions $\overset{+}{H}$ par rapport à celle de l'eau pure, la concentration en ions $\overline{OH}$ est beaucoup plus faible qu'en solution neutre.

Dans l'électrolyse d'une solution neutre de chlorure alcalin, la décharge des ions $\overline{OH}$ commencera pour une concentration moléculaire plus forte que pour une solution d'acide chlorhydrique. L'acide hypochloreux agit en sens contraire, tant grâce au faible potentiel de décharge de ses anions, que par le fait qu'il enrichit, faiblement il est vrai, la solution en ions $\overset{+}{H}$. Cependant, dès qu'il se décharge des ions $\overline{OH}$, il reste en solution une quantité équivalente d'ions $\overset{+}{H}$, et cela en présence des ions chlore ; la solution, neutre à l'origine, contient dès lors de l'acide chlorhydrique, tandis qu'il se dégage la quantité équivalente d'oxygène.

Cette formation d'acide à l'anode n'a évidemment lieu qu'en très faible proportion, même dans l'électrolyse sans diaphragme. Mais, comme l'acide chlorhydrique réagit immédiatement sur l'hypochlorite pour en séparer de l'acide hypochloreux libre, un équivalent HOCl devient libre par ion $\overline{OH}$ déchargé ; c'est exactement ce qui se serait produit si, à la place de chaque ion $\overline{OH}$, un ion $\overline{ClO}$ s'était déchargé. L'influence de la formation d'acide chlorhydrique sur les phénomènes d'électrolyse sans diaphragme est donc absolument nulle et peut être négligée dans l'étude de ce cas.

Il en est un peu autrement pour le cas actuel. Ici l'acide chlorhydrique ne se trouve en présence que d'acide hypochloreux libre ; il doit réagir avec lui, suivant l'équation (4), pour former du chlore libre. Une molécule HOCl fournit une molécule Cl^2, tandis qu'un ion $\overline{OH}$ se décharge à l'anode au lieu d'un ion $\overline{Cl}$. La production d'acide chlorhydrique à l'anode a donc, sur le rendement en chlore, la même ac-

(1) *Zeits. anorg. Chem.*, **16**, 198 et 329.

tion que s'il réagissait directement pour neutraliser les ions $\overline{OH}$, sans que ceux-ci se combinent au chlore pour former de l'acide hypochloreux. Elle diminue, par conséquent, la perte en chlore causée par la production d'acide hypochloreux et tend à rapprocher le rendement en chlore du rendement en alcali. Le dégagement d'oxygène provoqué par la décharge des ions $\overline{OH}$ n'a donc pas pour effet, au contraire de celui que fournissent les ions $\overline{ClO}$, d'augmenter les pertes en chlore.

Si l'électrolyse dure longtemps, la quantité de chlorure diminue dans le compartiment de l'anode, tandis que celle des chlorates augmente au contraire, tant par formation primaire que secondaire ; la décharge, qui a lieu à un potentiel plus élevé, des anions $\overline{ClO^3}$ devient alors possible. Ils rentrent alors en solution en même temps qu'il se dégage de l'oxygène et qu'il se forme, dans le liquide, la quantité correspondante d'ions $\overset{+}{H}$. Tant que ces ions rencontrent suffisamment d'ions chlore, les choses se passent comme si, à la place des ions $\overline{ClO^3}$, c'était les ions $\overline{OH}$ qui se fussent déchargés. S'il reste trop peu de chlorure, il se forme de l'acide chlorique libre et nous n'avons plus affaire à une électrolyse de chlorure, mais à une électrolyse de chlorate. Cela ne pourrait se produire que si la migration des ions $\overline{Cl}$, depuis le compartiment de la cathode, était complètement entravée par celle des ions $\overline{OH}$. En effet, en électrolysant une solution saturée de chlorate de potasse dans un vase poreux servant de compartiment anodique, et en plaçant celui-ci dans une solution à 20 % de chlorure de potassium où se trouve la cathode, le gaz dégagé à l'anode contient, au bout d'une demi-heure, 50 % de chlore, tant le passage d'une faible quantité de chlorure diminue la décharge des ions $\overline{ClO^3}$.

Si tous les facteurs que nous venons d'étudier agissent ensemble, il est évident que, dans l'électrolyse des chlorures alcalins en solution neutre, le rendement en chlore ne doit pas être égal au rendement en alcali, mais inférieur. Si, durant l'électrolyse, on ajoute continuellement de l'acide chlorhydrique, il neutralisera les ions $\overline{OH}$ provenant de la cathode, et cela sans créer de nouvelles pertes en chlore. On peut, alors, obtenir un rendement en chlore plus élevé que le rendement en alcali, et d'autant plus qu'on ajoutera suffisamment d'acide, dans un temps donné, pour neutraliser exactement les ions $\overline{OH}$ migrant à travers le diaphragme, et que les ions $\overline{Cl}$ demeureront en quantité suffisante pour que la décharge des ions hydroxyle soit, le plus possible, empêchée.

De fait, autant qu'on peut le savoir, on utilise industriellement cette propriété de l'acide chlorhydrique (1).

Il faut modifier beaucoup nos théories si, à la place d'électrodes inattaquables, on utilise des électrodes de charbon. Avant de traiter ce sujet important, il faut vérifier, par des expériences faites avec des électrodes de platine iridié, si, suivant notre hypothèse, la production d'acide chlorhydrique à l'anode est suffisamment faible pour que les sels des acides oxygénés du chlore puissent exister dans la solution.

B. — Mode d'action du diaphragme

On effectue la séparation des solutions cathodique et anodique, dans les procédés industriels de préparation du chlore et des alcalis par électrolyse des chlorures alcalins au moyen d'un diaphragme consistant ordinairement, dans les grandes installations, en une plaque de ciment à laquelle on donne artificiellement une certaine porosité.

Pour examiner de près le mode d'action de cette paroi poreuse, il faut la supposer infiniment mince, et admettre que ses pores sont tels qu'ils offrent un libre passage aux ions migrant vers l'électrode qui leur correspond, tout en étant assez fins pour qu'il n'y ait pas mélange des solutions anodique et cathodique.

Au commencement de l'électrolyse, ce ne sont que les ions alcali et chlore qui entrent en ligne de compte pour le transport de l'électricité. Soit n la vitesse relative des seconds, celle des premiers sera $1 - n$; si une molécule de chlorure est décomposée par le courant, c'est-à-dire si un équivalent de chlore devient libre à l'anode, n ions $\overline{Cl}$ passeront du compartiment de la cathode au compartiment de l'anode, à travers le diaphragme, et $1 - n$ ions alcali dans le sens opposé. La quantité de chlorure alcalin diminuera de $1 - n$ équivalents dans le compartiment de l'anode, et, dans le compartiment de la cathode, où il se forme en même temps un équivalent de base, de n équivalents. Si n est voisin de 0,5, comme c'est le cas pour le chlorure de potassium, il disparaît à la cathode à peu près la moitié du chlorure décomposé ; si $n > 0{,}5$ (NaCl), la diminution en chlorure est plus forte à la cathode qu'à l'anode.

En tous cas, il se produit rapidement une variation de ces conditions, du fait que l'alcali, formé à la cathode, est aussitôt mélangé à toute la solution par l'hydrogène qui se dégage, arrive au diaphragme et prend part aux phénomènes de transport. De ce fait, la quantité d'alcali dans le compartiment anodique diminue, et cela fait baisser en même temps le rendement en alcali et en chlore.

(1) Par exemple dans le procédé de Le Sueur. *Zeits. f. Elek.*, **5**, 293.

Par suite de la migration des ions $\overline{OH}$ hors du compartiment de la cathode, la diminution en chlorure est un peu ralentie dans ce compartiment.

Pour chaque ion $\overline{OH}$ qui pénètre dans le compartiment anodique et qui y disparaît aussitôt, il se forme un ion $\overline{Cl}$, soit qu'un atome de chlore déjà séparé repasse à l'état d'ion par suite de la formation d'acide hypochloreux d'après l'équation (1), soit qu'un ion $\overline{OH}$ se décharge à la place d'un ion chlore et que l'acide chlorhydrique formé neutralise un hydroxyle. Pour ce qui concerne la concentration en chlorure à l'anode, le résultat est le même que si, à la place des ions $\overline{OH}$, il avait passé le même nombre d'ions $\overline{Cl}$. Cependant, comme la vitesse de migration des premiers est plus grande que celle des seconds, la concentration en chlorure diminue un peu plus lentement que s'il ne passait pas d'ions $\overline{OH}$. Ce n'est que si une partie des ions $\overline{Cl}$ passe à l'état d'ions $\overline{ClO^3}$ qu'il peut se produire une diminution plus rapide de la quantité de chlorure.

Il est, maintenant, très important de discuter la question de la participation de l'alcali formé aux phénomènes de transport. Suivant Hittorf, le courant se partage entre deux électrolytes existant dans une solution d'après leurs conductibilités respectives. Si, à l'origine, avant que l'alcali arrive jusqu'au diaphragme, il fallait 1 équivalent de chlorure pour transporter une certaine quantité d'électricité, lorsqu'on a affaire à un mélange de chlorure et d'alcali, x équivalents de celui-ci prendront part au phénomène de transport, de sorte que le rapport des quantités de chlore et d'hydroxyle en action sera $\frac{1-x}{x}$.

Soit L_1 la conductibilité qu'aurait le chlorure s'il était seul en solution ; L_2, celle de l'alcali, nous aurons :

$$\frac{1-x}{x} = \frac{L_1}{L_2}.$$

Soit encore c_1 et c_2 les concentrations moléculaires de chlorure et de la base, α_1 et α_2 leurs degrés de dissociation, on a :

$$L_1 = c_1\alpha_1\lambda'_\infty \quad \text{et} \quad L_2 = c_2\alpha_2\lambda''_\infty .$$

si λ'_∞ et λ''_∞ sont les conductibilités moléculaires du chlorure et de la base, pour une dilution infinie.

On en déduit :

$$(a) \qquad \frac{1-x}{x} + \frac{c_1\alpha_1\lambda'_\infty}{c_2\alpha_2\lambda''_\infty}.$$

Le fait que les électrolytes ont la même conductibilité dans le mélange que s'ils étaient seuls en solution de même concentration, fait qui sert de base à cette équation, est approximativement vrai, comme le montrent les expériences de Schrader (1), pour les solutions diluées. et celles de Hopegartner (2) pour les solutions concentrées. Mac Gregor (3) a montré, toutefois, que la conductibilité n'est pas une propriété exactement additive dans les mélanges d'électrolytes et il a donné une méthode plus exacte pour déterminer le pouvoir conducteur de ces mélanges. Mais lui aussi arrive, pour les chlorures fortement dissociés, à des conclusions qui concordent, d'une façon satisfaisante, avec celles de Hopegartner (4). Il s'agit bien, dans notre cas, de solutions plus concentrées que celles qui ont fait l'objet de ces recherches, mais on peut admettre notre formule (a) en première approximation. La fraction $\frac{\lambda'_\infty}{\lambda''_\infty}$ a, d'après les recherches de Kohlrausch, les valeurs suivantes à 18°.

$$\frac{\lambda'_\infty}{\lambda''_\infty} = \frac{123}{222} = 0{,}554 \text{ pour les solutions potassiques,}$$

$$\frac{\lambda'_\infty}{\lambda''_\infty} = \frac{103}{201} = 0{,}512 \text{ pour les solutions sodiques.}$$

On aura donc, pour les solutions potassiques :

$$\frac{1-x'}{x'} = 0{,}554\,\frac{c_1\alpha_1}{c_2\alpha_2} \quad \text{ou} \quad x' = \frac{1}{1 + 0{,}512\,\frac{c_1\alpha_1}{c_2\alpha_2}},$$

et pour les solutions sodiques :

$$\frac{1-x''}{x''} = 0{,}512\,\frac{c_1\alpha_1}{c_2\alpha_2} \quad \text{ou} \quad x'' = \frac{1}{1 + 0{,}512\,\frac{c_1\alpha_1}{c_2\alpha_2}}.$$

(1) *Zeits. f. Elek*, **3**, 498. — (2) *Zeits. phys. Chem.*, **25**, 115. — (3) *Phil. Mag.*, **41** (1896), 276.
(4) *Physical Revue*, **8**, 129.

Comme on le voit, le rapport des quantités d'électricité transportées par le chlorure et la base varie plus rapidement, en faveur de cette dernière, que le rapport des concentrations.

Pour déduire le rendement en alcali, nous ferons le calcul suivant :

Si le transport d'électricité se faisait par la base seule, en appelant n' la valeur de la vitesse de migration de l'ion $\overline{OH}$, pendant qu'il se formerait 1 équivalent d'alcali à la cathode, il passerait n' $\overline{OH}$ à travers le diaphragme, le rendement en alcali A serait donc, pendant ce temps :

$$(b) \qquad A = 100\,(1 - n')\ \%\ (^1).$$

Si au lieu d'un équivalent de base il n'y en a que la fraction x qui prenne part au phénomène de transport, le rendement sera :

$$(b_1) \qquad A = 100\,(1 - xn')\ \%.$$

La vitesse relative de l'ion $\overline{OH}$, comme celle d'autres anions (2), dépend si peu de la concentration, que nous pouvons la considérer comme constante et admettre, pour sa valeur, le nombre qu'on obtient à une dilution très grande. Nous prendrons, avec Kohlrausch, 0,74 pour la potasse et 0,84 pour la soude. Introduisant ces valeurs dans la formule (b_1), il vient :

$$(b_2) \qquad A_k = \left(1 - \frac{0{,}74}{1 + 0{,}554\,\frac{c_1\alpha_1}{c_2\alpha_2}}\right)\ \%\ \text{pour les solutions potassiques.}$$

$$(b_3) \qquad A_{Na} = \left(1 - \frac{0{,}84}{1 + 0{,}512\,\frac{c_1\alpha_1}{c_2\alpha_2}}\right)\ \%\ \text{pour les solutions sodiques.}$$

Ces équations donnent le rendement à l'instant où le rapport des concentrations est $\frac{c_1}{c_2}$. Pour déterminer le rendement pendant toute l'opération, on peut suivre le procédé indiqué par Œttel (3) dans un cas semblable. On porte en abscisses les temps auxquels les rendements quelconques, déduits d'une des formules précédentes, ont été obtenus, et en ordonnées ces rendements eux-mêmes. On coupe le papier suivant les axes et parallèlement à ces axes par les deux derniers points déterminés sur eux, puis on pèse le carré obtenu ; on coupe ensuite le papier suivant la courbe dessinée primitivement et on pèse de nouveau la partie comprise entre les axes et cette courbe. Le rapport des poids, multiplié par 100, donne le rendement total cherché, en %.

Nous donnons ci-dessous les valeurs de α_1 et α_2 pour les solutions potassiques et sodiques, dans les limites de concentration où elles nous intéressent ; ces valeurs sont extraites des déterminations de Kohlrausch (4), les valeurs de c_1 et c_2 sont rapportées à 100 centimètres cubes.

c_1	α_1 (KCl)	α_1 (NaCl)	c_1	α_1 (KCl)	α_1 (NaCl)
0,40	—	0,447	0,20	0,701	0,587
0,35	0,655	0,490	0,15	0,720	0,631
0,30	0,672	0,512	0,10	0,741	0,677
0,28	0,686	0,548			

c_2	α_2 (KOH)	α_2 (NaOH)	c_2	α_2 (KOH)	α_2 (NaOH)
0,20	0,677	0,609	0,05	0,836	0,811
0,10	0,775	0,740	0,01	0,900	0,841

On voit que plus $\frac{c_1}{c_2}$ est grand, plus $\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ est petit. Les variations du rapport $\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ sont, toutefois, beaucoup plus faibles que celles de la première fraction ; par conséquent, d'après les formules précédentes, c'est surtout le rapport des concentrations de l'alcali et du chlorure qui détermine le rendement, celui-ci diminue d'autant plus que la teneur en alcali devient plus forte et la teneur en chlorure plus faible.

A valeurs égales du rapport $\frac{c_1}{c_2}$ le rendement est plus faible pour la soude que pour la potasse.

Comme l'alcali formé à la cathode traverse toujours partiellement le diaphragme, on voit qu'on doit

(1) On ne peut pas vérifier pratiquement cette formule, à cause de la diffusion toujours existante et dont nous parlerons plus loin.

(2) Cf. B. Bein. — *Zeits. phys. Chem.*, **27**, 1.

(3) *Zeits. f. Elek.*, **1**, 365.

(4) Ostwald. — *Allgem. Chem.*, II (1). 731 et 741.

augmenter le rendement en établissant, entre les compartiments anodique et cathodique, un espace médian au moyen d'un système de deux diaphragmes ; l'effet en sera d'autant plus sensible que le volume en sera plus grand ; une quantité donnée de base passant à travers le diaphragme donne, en effet, dans ce cas, une valeur d'autant plus faible pour c_2. Quelques expériences de Winteler [1] sont à l'appui de cette manière de voir. Cependant, comme cette augmentation de rendement nécessite l'élévation de la tension aux bornes de l'appareil, on peut se demander si l'on peut arriver ainsi à une meilleure utilisation de l'énergie.

Pour être strict, il faut modifier légèrement les considérations qui précèdent, du fait qu'outre les ions alcali, les ions $\overset{+}{H}$ dus à la formation d'acides prennent aussi part au transport d'électricité, dans le compartiment des anodes, et cela suivant la même loi qui régit l'action des ions $\overline{OH}$ et $\overline{Cl}$. Mais, tant qu'il existe de l'oxygène à l'état d'hypochlorite dans la solution anodique, existence très probable selon les vues que nous avons développées dans le paragraphe précédent, la concentration des ions $\overset{+}{H}$ est si faible qu'on peut négliger leur influence. Toutefois, s'il se formait de l'acide chlorhydrique en quantité quelque peu notable, le rendement en alcali serait diminué, et cela en plus grande proportion que par la migration des ions hydroxyle, à cause de la vitesse particulièrement grande des ions $\overset{+}{H}$.

Un diaphragme doit offrir une résistance notable aux agents mécaniques et chimiques. Pratiquement, un diaphragme n'est jamais une surface infiniment mince, on ne peut jamais négliger son épaisseur. En outre la section moyenne de ses pores n'est jamais assez faible pour ne livrer passage qu'aux ions chargés d'électricité.

Pour montrer ce qu'il en est, avec les diaphragmes employés dans la pratique, nous donnerons, à titre d'exemple, le calcul suivant, en prenant comme base des conditions analogues à celles d'expériences que nous relatons plus loin. On fait passer 1,6 amp., à travers un diaphragme de 100 centimètres carrés de surface et de 0,4 cent. d'épaisseur, on sera voisin de la vérité en admettant que la chute de potentiel entre les deux faces du diaphragme est de 1 volt. Quand 1 coulomb passe à travers la section d'une solution de chlorure de potassium, 0,77 mgr. KCl doivent migrer à travers cette section. Pour une intensité de courant de 1,6 amp., il passe, par seconde, $1{,}6 \times 0{,}77$ mgr. KCl à travers cette section. Pour une chute de potentiel de 1 volt sur une longueur de 1 centimètre, les vitesses de migration sont :

$$0{,}00069 \text{ cm./sec. pour l'ion } \overline{Cl}$$

$$0{,}00067 \text{ cm./sec. pour l'ion } \overset{+}{K}.$$

Si la chute de potentiel se produit sur une longueur de 0,4 cent., ces vitesses seront :

$$0{,}00172 \text{ cm./sec. pour l'ion } \overline{Cl}$$

$$0{,}00168 \text{ cm./sec. pour l'ion } \overset{+}{K},$$

c'est-à-dire que, dans ces conditions, la distance des ions du chlorure de potassium varie de 0,0034 cent. dans l'espace d'une seconde. Or, comme $1{,}6 \times 0{,}77$ mgr. KCl doivent passer, par seconde, entre deux sections distantes de 0,4 cent. il faut que :

$$\frac{0{,}4}{0{,}0034} \times 1{,}6 \times 0{,}77 \text{ mgr.} = 0{,}145 \text{ gr. KCl},$$

prenne part au transport d'électricité entre ces deux sections.

D'autre part, le volume total des pores d'un diaphragme de Pukall, analogue à ceux que nous avons employé, est égal aux 20/100 du volume du diaphragme (cette détermination s'effectue en pesant le diaphragme sec et mouillé) ; une tranche de $100 \times 0{,}4 = 40$ centimètres carrés absorbe donc 8 centimètres carrés de solution. Supposant cette solution à un titre initial de 20 %, ce volume de liquide contient 1,6, dont les 67 % environ sont dissociés, c'est-à-dire 1,07 gr. d'ions $\overline{Cl}$ et $\overset{+}{K}$, dont 0,145 gr. ou 13,5 % transportent de l'électricité.

Nous avons implicitement supposé que les vitesses de migration sont les mêmes dans le diaphragme et en solution. Cela ne peut guère être le cas, les résistances de friction étant, dans ces deux cas, fort différentes. En outre, la longueur du chemin à parcourir n'est pas donnée par l'épaisseur du diaphragme, il n'existe que peu de canaux directs et la plupart doivent être très contournés. La valeur que nous avons calculée n'est donc qu'une limite inférieure.

Il existe toujours, dans le diaphragme comme dans une solution ordinaire, des ions qui se meuvent indépendamment, sans prendre part aux phénomènes de transport d'électricité. Dès que les pores du diaphragme ont absorbé l'électrolyte par capillarité, les *phénomènes de diffusion simple* entrent en jeu, entre le compartiment de la cathode et le diaphragme d'une part et, d'autre part, entre le diaphragme et le compartiment anodique.

---

(1) *Zeits. für Elek*, **5**, 15 et 49.

Les quantités de sel traversant de cette façon une section sont données par :
1. Les dimensions de cette section ;
2. Par la différence de concentration du sel entre les deux faces de cette section ;
3. Par le coefficient de diffusion du sel considéré ;
4. Par la durée du phénomène.

Il s'agit de savoir jusqu'à quel point les substances qui se forment à la cathode, au cours de l'électrolyse, peuvent présenter des différences en ce qui concerne leur participation aux phénomènes de diffusion. On peut considérer la solution anodique comme une solution de chlorure pur, la diffusion des sels oxygénés du chlore étant d'importance négligeable.

Si nous avons un diaphragme donné, les facteurs 2 et 3 déterminent la marche de la diffusion, pour un mélange de solutions, durant un temps déterminé ; or, Nernst a montré que le coefficient de diffusion est intimement lié avec la vitesse de migration ; les hydrates alcalins en raison de la grande vitesse de migration de l'ion $\overline{OH}$, ont donc un coefficient de diffusion plus élevé que les chlorures correspondants. Cette différence est, cependant, de peu d'importance vis-à-vis des faits suivants.

La différence de concentration en chlorure entre les compartiments de la cathode et de l'anode n'est, ordinairement, pas grande ; la chute de concentration est peu sensible et le titre de la solution, dans le diaphragme, est intermédiaire entre ceux des liquides cathodique et anodique.

Il en est tout autrement pour l'hydrate alcalin qui diffuse de la cathode vers l'anode. Comme chaque molécule qui traverse le diaphragme entre aussitôt en réaction, il ne se produit pas de contre-pression osmotique qui s'oppose à la diffusion ; la teneur en alcali croissant constamment du côté de la cathode, la chute de concentration devient toujours plus considérable ainsi, par conséquent, que la quantité de base traversant la paroi poreuse.

Dans quelles proportions agit ce nouveau facteur pour diminuer le rendement en chlore et en alcali ? On ne peut faire de réponse exacte, si ce n'est que la diffusion, ordinairement faible, peut être notablement augmentée de deux façons ; elle sera d'autant plus forte, comme cela ressort directement du calcul que nous avons fait, qu'il y aura plus d'ions pouvant prendre part au phénomène, c'est-à-dire, plus le volume relatif des pores est considérable (1) ou plus la surface de diaphragme soumise à un courant d'intensité donnée est grande à volumes égaux de pores, par conséquent plus la densité de courant, rapportée à la surface du diaphragme, est faible. D'autre part, la diffusion sera d'autant plus active qu'il faudra plus de temps pour atteindre une concentration donnée en alcali, c'est-à-dire plus le volume de solution est grand à la cathode, et plus l'intensité du courant ou, de nouveau, la densité sur le diaphragme est faible. Cette dernière grandeur est donc très importante, tandis que la densité à la cathode n'a aucune importance et la densité à l'anode, comme nous l'avons vu, seulement très peu.

La formule (*b*), qui ne tient compte que d'une partie des pertes, ne peut servir directement à déterminer le rendement réel en alcali. Ce qui complique encore son application, c'est que les concentrations moléculaires de la base et du chlorure, qui y figurent, ne sont pas, pour un diaphragme de dimensions finies, celles du compartiment de la cathode, mais celles qui se rapportent à la couche de liquide anodique avoisinant immédiatement le diaphragme ; ce ne sont en effet que les ions $\overline{OH}$ qui passent de là dans le compartiment de l'anode qui déterminent les pertes en alcali. La concentration de cette couche en chlorure est la même que celle du liquide anodique, et, par conséquent, on influencera favorablement le rendement en y maintenant une teneur élevée en sel.

La concentration moyenne en hydrate est, dans le diaphragme, toujours plus faible que dans le compartiment de la cathode. En effet, il n'y en a jamais qu'une partie qui prenne part aux phénomènes de migration provoqués par le courant, pour augmenter la concentration du liquide dans le diaphragme ; en outre, il faut toujours un certain temps pour que, une fois une concentration donnée établie dans le compartiment cathodique, la base se répande jusqu'au diaphragme. Ce retard de concentration en base sera d'autant plus faible que le temps laissé à la diffusion est plus considérable. Tous ces phénomènes sont si complexes qu'il est difficile d'envisager leur action résultante ; il faut donc préférer à la formule (*b*) les résultats obtenus par des expériences comparatives, où l'on puisse faire varier telle ou telle condition, pour étudier l'influence de chaque facteur.

Nous n'avons pas encore fini d'étudier l'importance du diaphragme dans les opérations électrolytiques. A côté des phénomènes que nous avons considérés, il faut citer l'*endosmose électrique* étudiée, il y a quelques années, par G. Wiedemann et par Quincke (2). C'est un fait d'expérience que, lorsque la section d'un électrolyte traversé par un courant électrique devient capillaire, il se forme un courant de liquide anodique de même sens que l'électricité positive, c'est-à-dire allant vers la cathode. Le même phénomène se produit naturellement si, au lieu d'un seul capillaire, on en a tout un système, représenté dans notre cas par le diaphragme poreux. Ce courant, marchant en sens contraire des particules venant de la cathode, tend ainsi à élever le rendement.

L'endosmose électrique agit tant que l'électrolyte ne s'est pas dénivelé suffisamment, entre l'anode et la cathode, pour lui faire équilibre. La pression produite est variable suivant la substance du diaphragme, elle est proportionnelle à son épaisseur et inversement proportionnelle au carré de la section d'un des pores ; elle peut donc varier pour des diaphragmes de même substance. En outre, cette pression est proportionnelle à l'intensité du courant et inversement proportionnelle à la conductibilité des solutions anodique et cathodique, si tant est qu'on puisse généraliser les expériences effectuées sur les sulfates de zinc et de cuivre.

---

(1) Ce volume est, pour les vases poreux ordinaires, de 35-45 %; pour les diaphragmes industriels en ciment ; de 26 %, pour les blocs argileux Pukall de 20 %.

(2) Cf. Wiedemann. — *Elektrizität*, 2° éd. **1**, 991 et suiv.

Nous avons donc trois influences opposées qui déterminent les pertes en alcali, chacune dépendant des conditions d'expérience. Le rendement en chlore est donné, avec certaines restrictions concernant les phénomènes chimiques et électrochimiques qui ont lieu à l'anode, si l'on connaît le rendement en alcali.

II. — **Partie expérimentale**

Les expériences que nous avons entreprises ont été effectuées à la température ordinaire ; on s'est d'abord servi d'électrodes inattaquables en platine iridié, comme l'indiquaient les données théoriques, et ce n'est qu'ensuite qu'on a étudié, dans une série spéciale d'expériences, l'influence des électrodes de charbon. Nous avons toujours employé des diaphragmes Pukall, il ne faut donc pas généraliser nos résultats et les appliquer à tous les diaphragmes.

A. — Expériences avec anodes de platine iridié

a) *Méthodes analytiques employées.*

1. *Solution cathodique.*— On déterminait la teneur en alcali et en chlorure par titration à l'acide sulfurique et au nitrate d'argent avec le sulfocyanure d'ammonium.

2. *Solution anodique.* — Outre le chlore libre, il fallait déterminer les quantités de chlorure en présence d'acide chlorhydrique, éventuellement de chlorate ou de chlorure en présence d'acide (éventuellement d'hypochlorite) et de chlorate ; ce qu'on apprenait par des essais préliminaires.

On peut chasser complètement le chlore de ses solutions aqueuses en y dirigeant, pendant 15-20 minutes, un violent courant d'air ; si la solution sent encore le chlore après ce traitement, c'est qu'il s'en dégage continuellement par une réaction chimique. Comme le chlore libre ne nous importait que pour la détermination du rendement, nous l'avons toujours chassé de la solution, avant de commencer l'analyse, et reçu dans des absorbeurs à cet effet.

On dose très exactement l'oxygène à l'état d'hypochlorite par la méthode de Penot ; aussitôt après on peut, après avoir ajouté de l'acide azotique, titrer les chlorures par la méthode de Volhardt, en ayant soin de déduire du résultat la quantité de chlorure correspondant à l'hypochlorite décomposé.

On détermine les chlorates en chauffant la solution avec de l'acide chlorhydrique et en recevant le chlore qui se dégage dans une solution d'iodure de potassium. On retranche aussi du résultat la valeur correspondant à l'hypochlorite.

Il était très important de trouver un *procédé permettant de titrer séparément l'acide hypochloreux et ses sels* pour pouvoir prouver, comme le veut notre théorie, que tout l'oxygène actif est à l'état d'acide hypochloreux dans la solution anodique. On ne peut le faire par titration acidimétrique ordinaire, car l'acide hypochloreux décompose tous les indicateurs. Mais on y arrive facilement en utilisant la propriété de l'eau oxygénée, déjà employée par Lunge, de décomposer les hypochlorites et l'acide libre. Les réactions ont lieu, instantanément et complètement, à la température ordinaire, d'après les équations :

$$(5)\qquad \left\{\begin{array}{l} ROCl + H^2O^2 = RCl + O^2 + H^2O \\ HOCl + H^2O^2 = HCl + O^2 + H^2O \end{array}\right.$$

On agite fortement la solution d'hypochlorite, en y versant un excès d'eau oxygénée à 3 °/₀ ; au bout de quelques instants le dégagement d'oxygène est terminé, on peut mesurer le volume de ce gaz pour contrôler les résultats.

En neutralisant d'abord la solution d'eau oxygénée, une simple titration acidimétrique donne la teneur en acide hypochloreux ; une molécule d'acide chlorhydrique équivaut en effet à une molécule d'acide hypochloreux. Comme il faut un équivalent de soude pour deux équivalents d'oxygène à l'état hypochloreux, on déduit facilement des titrations à l'arsenic et à l'eau oxygénée la quantité d'hypochlorite.

Les expériences suivantes montrent l'exactitude de cette méthode :

On introduisait 5 centimètres cubes de la solution d'hypochlorite à examiner dans une éprouvette dont le bouchon était muni d'une burette à robinet et d'un tube de dégagement aboutissant dans un mesureur. On laissait couler 2 ou 3 centimètres cubes d'eau oxygénée dans le tube en l'agitant fortement. Le dégagement gazeux une fois terminé, on mesurait le volume d'air déplacé dans une burette de Hempel. En en retranchant le volume d'eau oxygénée introduit, le volume mesuré correspondait, d'après l'équation précédente, au double de l'oxygène à l'état hypochloreux.

1) Une solution neutre préparée par action du chlore sur la soude contenait, d'après la méthode Penot, 0,3024 gr. d'oxygène à l'état d'hypochlorite par 100 centimètres cubes. Par la seconde méthode on a obtenu :

Numéros de l'expérience	I	II	III	IV
Grammes d'oxygène actif dans 100 centim. cubes	0,3062	0,3182	0,3167	0,3103

La solution obtenue était absolument neutre.

2) Une solution d'acide hypochloreux, préparée par la méthode de Balard, contenait 0,350 gr. d'oxygène dans 100 centimètres cubes.

Numéros de l'expérience	V	VI	VII
Grammes d'oxygène actif dans 100 centimètres cubes	0,345	0,347	0,325
Cm^3 NaOH 1/10 normale employés pour neutraliser 5 cent. cubes de la solution	1,10	1,09	1,12

En laissant couler lentement l'eau oxygénée, on trouve trop peu d'oxygène et trop peu de soude :

Numéros de l'expérience	VIII	IX	X
Grammes d'oxygène actif dans 100 centimètres cubes	0,27	0,30	0,25
Cm^3 NaOH 1/10 normale employés pour neutraliser 5 cent. cubes de la solution	0,85	0,95	—

La raison en est que, si l'on verse trop lentement l'eau oxygénée, l'acide chlorhydrique formé peut réagir sur l'acide hypochloreux non encore détruit pour produire du chlore :

$$HCl + HOCl = H^2O + Cl^2.$$

De fait, le gaz dégagé sentait toujours le chlore lorsque l'analyse était inexacte et ce peut être un critérium de sa précision. Pour les solutions neutres ou alcalines, la rapidité avec laquelle on mélange l'eau oxygénée au liquide n'a aucune influence.

3. *Etude des gaz formés à l'anode.* — Il n'est pas nécessaire d'analyser les gaz produits à la cathode ; il n'y a rien en effet qui puisse influer sur la pureté ou la quantité de l'hydrogène produit. Par contre le gaz formé à l'anode est un mélange, en proportions variables, de chlore et d'oxygène. Bien que les considérations développées au chapitre I. A. montrent qu'on ne peut calculer le rendement en analysant ce gaz et en mesurant le volume d'oxygène produit dans un voltamètre placé dans le circuit de l'électrolyseur, il n'est, d'un autre côté, pas sans intérêt de connaître sa composition. On introduit le gaz dans une burette de Hempel contenant une solution concentrée de soude. On dose l'oxygène restant dans le résidu et on calcule en air la petite quantité d'azote restant.

b) *Dispositif expérimental.*

Comme électrolyseur, on se servait d'une cuve prismatique en verre, haute de 20 centimètres, longue de 13 centimètres et large de 8 centimètres, dont deux faces étaient recouvertes de lames de tôle bien dressées servant de cathode. Entre elles on plaçait un vase poreux haut de 16 centimètres et de 11 × 4,5 cent. de section, l'épaisseur de ses parois était de 4 millimètres. Une spatule de verre entourant le vase poreux servait à agiter au besoin le liquide.

On employait, comme anodes, deux lames de platine iridié de 4,5 × 12 cent. placées verticalement, l'une à côté de l'autre dans le vase poreux. Ce dernier était hermétiquement fermé au moyen d'un morceau de caoutchouc. A travers ce bouchon passaient quatre tubes de verre ; deux pour les fils conducteurs, un servant au dégagement des gaz et le quatrième, pénétrant jusqu'au fond du vase, par lequel on pouvait, au moment voulu, faire passer un courant d'air pour chasser le chlore.

L'électrolyseur ainsi construit était placé, avec un voltamètre à cuivre, un ampèremètre et un voltmètre, dans un circuit alimenté par une batterie d'accumulateurs.

Le tube de dégagement se terminait par un tube en T, l'une des branches conduisant aux appareils d'analyse, l'autre à une sorte de chambre à chlorure de chaux. Cet appareil, très pratique pour ne pas être incommodé par le chlore, consiste simplement en un entonnoir renversé dans un cylindre de verre ; on réunit l'entonnoir au tube de dégagement, on en remplit le cylindre de couches superposées de chaux éteinte et de charbon de bois.

Pour faire une prise de gaz, on reliait la branche libre du tube en T à un aspirateur, on fermait la communication avec le cylindre à chaux pour la rouvrir lorsqu'on avait obtenu un volume suffisant de gaz. En faisant cette opération, il faut autant que possible ne pas faire varier la pression dans le compartiment anodique.

Comme ces expériences étaient destinées à étudier les phénomènes au cours d'une électrolyse de quelque durée, on opérait presque exclusivement avec une intensité de courant constante. On choisit une intensité de 5 ampères, donnant une densité de 0,023 amp. cm^2 à l'anode et de 0,016 amp. cm^2 rapportée à la surface utile du diaphragme. La tension était ordinairement de 3,6 volts, mais lorsque la solution anodique s'épuisait, elle pouvait atteindre 4,0 et 4,5 volts.

On plaçait, au début de l'expérience, dans le compartiment anodique, une solution à peu près saturée de chlorure à la température de la chambre ; on choisissait la concentration du liquide cathodique de façon qu'il contînt la *même quantité* de chlorure que la solution anodique. Par conséquent, dans toute expérience qui ne se rapportait pas spécialement aux variations de concentration en chlorure, on commençait l'électrolyse avec :

500 centimètres cubes de liquide à l'anode, celui-ci contenant 28 grammes KCl dans 100 centimètres cubes, et 700 centimètres cubes de liquide à la cathode, celui-ci contenant 20 grammes KCl dans 100 centimètres cubes.

c) *Expériences et résultats expérimentaux.*

Notre intention première était de déterminer, d'heure en heure, pendant une électrolyse de durée déterminée, la quantité de tous les produits existants. Mais on reconnut que pour des opérations un peu longues, il était excessivement difficile d'obtenir ainsi des résultats exacts, surtout du fait de l'endosmose électrique qui fait varier le volume des solutions anodique et cathodique. Il fallait cependant connaître exactement les volumes respectifs de ces solutions pour pouvoir déduire des analyses les quantités totales de substance. On pouvait graduer la cuve extérieure et connaître ainsi l'augmentation de liquide à la cathode, mais le volume de la solution anodique échappait à tout contrôle.

Après des essais préliminaires, on effectua les expériences de la série A de la façon suivante. On faisait des prises d'analyse dans la solution cathodique en changeant en même temps la cathode du voltamètre à cuivre, et l'on faisait de même pour la liqueur sodique d'un absorbeur qui recevait le chlore dégagé. On pouvait ainsi calculer, chaque fois le rendement en alcali et en chlore. La composition de la solution à l'anode ne pouvait, il est vrai, être déterminée qu'à la fin de chaque expérience, mais on obviait à cet inconvénient en faisant des expériences de durées inégales. Les résultats ainsi obtenus sont résumés dans les tableaux suivants :

SÉRIE A

I. Composition du liquide dans le compartiment de la cathode

a) *Variations de la teneur en* KCl

	Quantité totale en grammes de chlorure dans la solution cathodique				Concentration du chlorure de potassium en grammes par 100 centimètres cubes			
Expérience Nos	1	2	3	4	1	2	3	4
Avant l'expérience	141,9	143,9	147,1	140,1	20,27	20,55	21,01	20,01
Au bout de 2 heures	—	—	134,9	—	—	—	17,75	—
» 4 »	128,8	122,8	125,9	123,0	16,2	16,2	16,57	16,18
» 6 »	—	118,7	118,7	—	—	15,6	15,62	—
» 8 »	—	—	116,9	113,9	—	—	15,39	14,99
» 10 »	—	—	—	112,8	—	—	—	14,84

b) *Augmentation de la teneur en alcali*

	Quantité tatale de potasse formée en grammes				Concentration de la potasse en grammes par 100 centimètres cubes			
Expérience Nos	1	2	3	4	1	2	3	4
Au bout de 2 heures	19,62	—	17,8	—	2,58	—	2,34	—
» 4 »	33,6	33,1	32,1	33,2	4,4	4,2	4,21	4,48
» 6 »	—	47,0	45,7	—	—	6,1	6,09	—
» 8 »	—	—	56,8	60,1	—	—	7,47	7,91
» 10 »	—	—	—	70,6	—	—	—	9,29

c) *Rendement de l'énergie électrique en potasse*

	Grammes de cuivre précipités dans le voltamètre à cuivre pendant la formation de la potasse				Rendement total en alcali en % du rendement théorique			
Expérience Nos	1	2	3	4	1	2	3	4
Au bout de 2 heures	12,86	—	11,47	—	86,5	—	88,0	—
» 4 »	23,99	24,13	23,18	23,60	79,5	78,3	76,5	79,7
» 6 »	—	36,10	34,79	—	—	74,0	74,6	—
» 8 »	—	—	46,64	46,49	—	—	69,1	73,4
» 10 »	—	—	—	58,32	—	—	—	68,7

II. Composition du liquide dans le compartiment de l'anode

a) *Rendement en chlore*

	Grammes de chlore produit				Rendement en chlore en % du rendement théorique			
Expérience Nos	1	2	3	4	1	2	3	4
Au bout de 2 heures	12,86	—	11,47	—	86,5	—	88,0	—
» 4 »	23,99	24,13	23,18	23,60	79,5	78,3	76,5	79,7
» 6 »	—	36,10	34,79	—	—	74,0	74,6	—
» 8 »	—	—	46,64	46.49	—	—	69,1	73,4
» 10 »	—	—	—	58,32	—	—	—	68,7

b) *Composition de la solution anodique* (500 centimètres cubes)

Expérience Nos	Durée de l'expérience (heures)	Chlorure au début (grammes)	Chlorure à la fin (grammes)	Chlorate à la fin (grammes)	Acide hypochloreux, à la fin (grammes)	Oxygène à l'état de chlorate à la fin (grammes)	Oxygène à l'état d'hypochlorite (grammes dans 100 c. cubes)
1	4	141,9	108,0	0,313	4,080	0,0243	0,252
2	6	143,9	91,14	1,206	5,788	0,0945	0,352
3	8	147,1	82,0	2,705	6,541	0,212	0,399
4	10	140,1	56,9	4,723	5,407	0,370	0,329

III. Valeur moyenne des rendements obtenus

Temps écoulé depuis le début de l'électrolyse	Concentration en alcali (grammes par 100 centimètres cubes)	Rendement, en $^0/_0$ du rendement théorique	
		en alcali	en chlore
2 heures	2,46	87,2	77,3
4 »	4,32	78,5	70,8
6 »	6,10	74,3	69,5
8 »	7,69	71,2	68,7
10 »	9,29	68,7	69,6

Ces expériences étaient imparfaites, les prises d'analyse, soit dans le compartiment de la cathode, soit dans l'appareil d'absorption pour le chlore, causant des erreurs. Elles n'étaient pas, non plus, rigoureusement comparables, car les concentrations initiales en chlorure différaient légèrement. On entreprit donc une nouvelle série d'expériences, dans laquelle on supprima toute prise d'essai. Les électrolyses étaient de diverses durées ; à la fin de chaque expérience on mesurait le volume de la solution cathodique, on le complétait à un litre puis on l'analysait ; on faisait passer un courant d'air, pendant 20 minutes, dans la solution anodique, on complétait son volume à 500 centimètres cubes et on l'analysait ensuite. On déterminait le rendement en chlore, par analyse d'une solution concentrée de soude dans laquelle on faisait arriver le chlore pendant l'électrolyse et où l'on faisait passer aussi l'air qui avait barboté dans la solution.

Ces expériences ne sont pas, non plus, rigoureusement exactes ; en analysant les liquides des deux compartiments, on ne tient pas compte de celui qui reste dans le diaphragme ; or, ce volume n'est pas très faible ; avec le diaphragme employé, il était d'environ 40 centimètres cubes. On ne peut éliminer complètement les sels restant dans les pores qu'en lavant le diaphragme à grande eau, pendant une douzaine d'heures. Pour opérer toujours avec un diaphragme identique, on le laissait, après chaque expérience, tremper une nuit dans l'eau, mais sans essayer de faire une analyse, qui aurait été sûrement inexacte, des eaux de lavage. Ce mode de faire conduit à des pertes en alcali plus fortes qu'elles ne le sont en réalité et, aussi, à trouver constamment une petite différence entre les quantités de chlorure décomposé et l'écart des quantités initiale et finale. Ces erreurs n'avaient pas grande importance pour nous, aussi ne nous sommes-nous pas préoccupés de les éliminer.

SÉRIE B

I. Composition du liquide dans le compartiment des cathodes

Expérience Nos	Durée de l'expérience	Chlorure de potassium		Potasse		Grammes Cu précipité dans le voltamètre, pendant la durée de l'expérience	Rendement en alcali en $^0/_0$ du rendement théorique
		Au début de l'expérience (grammes)	A la fin de l'expérience (grammes)	Quantité produite (grammes)	Quantité produite dans 100 cent. cubes (grammes)		
5	2 heures	146,2	135,0	18,4	2,6	12,0	87,2
6	4 »	146,2	126,7	32,68	4,3	23,65	78,4
7	6 »	146,2	122,8	48,0	6,32	35,76	76,2
8	8 »	146,2	117,1	63,05	8,3	49,12	72,6
9	10 »	146,2	116,6	77,71	10,2	60,28	72,5
10	12 »	146,2	113,4	87,16	11,2	72,32	68,4
11	17 »	143,0	116,6	116,9	13,9	100,91	65,6

II. Substances produites dans le compartiment anodique

a) *Rendement en chlore*

Expérience Nos	5	6	7	8	9	10	11
Durée (heures)	2	4	6	8	10	12	17
Grammes de chlore produit.	10,53	19,82	29,22	37,87	47,97	54,50	78,02
Rendement en chlore en $^0/_0$ du rendement théorique .	78,7	75,2	73,2	69,1	71,4	69,3	69,3

b) *Composition de la solution anodique* (500 centimètre cubes)

Expérience Nos	Durée de l'expérience	Chlorure de potassium		Chlorate de potasse à la fin de l'expérience (grammes)	Acide hypochloreux à la fin de l'expérience (grammes)	Oxygène à l'état chlorique (grammes dans 100 cent. cubes)	Oxygène à l'état hypochloreux (grammes dans 100 cent. cubes)
		Au début de l'expérience (grammes)	A la fin de l'expérience (grammes)				
5	2 heures	146,2	119,7	0.09	1,26	0,0067	0,0769
6	4 »	146,2	106,4	0,39	3,80	0,025	0,232
7	6 »	146,2	93,15	1,18	4,73	0,091	0,289
8	8 »	146,2	75.08	2,31	6,92	0,178	0,422
9	10 »	146,2	56,37	4,04	6,20	0,314	0,378
10	12 »	146,2	46,37	6,53	5,86	0.509	0,314
11	17 »	143,0	1,24	11,71	1,48	1,31	0,13

Pour les essais résumés ci-dessus, on faisait plonger, de 4 à 5 centimètres, le tube dégageant le chlore dans une solution concentrée de soude. La pression produite par cette colonne de liquide s'ajoutait à celle, déjà existante, agissant de l'anode à la cathode et due à l'endosmose électrique. Pour étudier l'influence de ce facteur, on répéta quelques expériences de la série B, en dirigeant le chlore dans la chambre à chlorure de chaux déjà décrite. On ne pouvait donc mesurer le rendement en chlore.

SÉRIE C

I. Composition du liquide dans le compartiment des cathodes

Expérience Nos	Durée de l'expérience	Chlorure de potassium		Potasse		Grammes de Cu séparé dans le voltamètre, durant l'expérience	Rendement en alcali en $^0/_0$ du rendement théorique
		Avant l'expérience (grammes)	Après l'expérience (grammes)	Quantité produite (grammes)	Concentration (grammes dans 100 cent. cubes)		
12	10 heures	144,6	111,8	74,06	9,87	59,9	69,9
13	17 »	143,0	104,2	114,8	15,3	101,40	64,0

II. Composition de la solution anodique (500 centimètres cubes)

Expérience Nos	Durée de l'expérience	Chlorure de potassium		Chlorate de potasse après l'expérience (grammes)	Acide hypochloreux après l'expérience (grammes)	Oxygène à l'état chlorique (grammes dans 100 cent. cubes)	Oxygène à l'état hypochloreux (grammes dans 100 cent. cubes)
		Avant l'expérience (grammes)	Après l'expérience (grammes)				
12	10 heures	144,6	65,0	5,68	5,85	0,442	0,357
13	17 »	143,0	20,0	13,41	5,13	1,358	0,313

III. Composition des gaz produits a l'anode

Temps écoulé depuis le début de l'expérience	2 heures	4 heures	7 heures	9 heures	9 heures 3/4	14 heures	15 heures	16 heures
0/0 d'oxygène. .	0,54	1,9	5,4	7,1	7,6	10,3	10,6	12,1
0/0 de chlore . .	99,46	98,1	94,6	92,9	92,4	89,7	89,4	87,9

Il restait encore à établir l'influence des variations de concentration à l'anode et à la cathode, et celle de l'intensité du courant. C'est ce que nous avons fait dans la série suivante d'expériences, effectuées, du reste, exactement comme celles de la série C.

SÉRIE D

I. Composition du liquide dans le compartiment des cathodes

Expérience Nos	Conditions expérimentales	Chlorure de potassium		Potasse		Grammes de Cu précipité dans le voltamètre durant l'expérience	Rendement en potasse en 0/0 du rendement théorique
		avant l'expérience (grammes)	à la fin de l'expérience (grammes)	quantité totale produite (grammes)	concentration (gr. dans 100 c. cubes)		
14	10 heures avec 5 ampères, concentration diminuée de moitié à la cathode	72,3	41,9	67,11	9,4	60,23	63,1
15	10 heures avec 5 ampères, concentration diminuée de moitié à l'anode .	144,6	109,3	71,32	9,5	60,03	67,2
16	50 heures avec 1 ampère, concentrations primitives à l'anode et à la cathode	143,0	113,5	70,46	9,8	67,00	59,3

II. Composition de la solution anodique

Expérience Nos	Conditions expérimentales	Chlorure de potassium		Chlorate de potasse à la fin de l'expérience	Acide hypochloreux à la fin de l'expérience	Oxygène à l'état chlorique (gr. dans 100 c. cubes)	Oxygène à l'état hypochloreux (gr. dans 100 c. cubes)
		avant l'expérience (grammes)	à la fin de l'expérience (grammes)				
14	1/2 concentration à la cathode . . .	144,6	66,07	7,23	5,94	0,567	0,362
15	1/2 concentration à l'anode	72,3	3,24	6,02	1,26	0,472	0,077
16	50 heures avec 1 ampère	143,0	64,5	6,86	4,95	0,537	0,302

III. Teneur en oxygène des gaz produits a l'anode (en 0/0)

Expérience Nos	Au bout de 2 heures	4 heures	7 heures	9 heures	9 heures 3/4
14	0,66	3,24	7,00	8,10	—
15	0,90	3,32	8,3	14,4	16,3
16	—	—	—	Au bout de 45 heures 12,3	—

d) *Discussion des résultats expérimentaux.*

En comparant les séries A et B, on voit que des expériences faites dans les mêmes conditions ne donnent pas toujours des résultats très concordants. Cela n'est pas étonnant si l'on considère le nombre de facteurs qui entrent en jeu et le fait que c'est sur de faibles prises d'échantillons qu'ont dû être faites les analyses. Du reste, les valeurs moyennes de la série A et celles de la série B sont suffisamment voisines pour qu'on puisse en déduire la marche du phénomène.

Le rendement en alcali décroît continuellement à mesure que la concentration en potasse croît à la cathode. Ce fait, que fait prévoir la théorie et qui a été déjà prouvé par les expériences de Fogh et de Winteler, est le gros défaut du procédé avec diaphragme.

Comme nous l'avons montré, cela provient de ce que les rendements en alcali, pour un même électrolyte, dans des temps successifs d'une même électrolyse, deviennent d'autant plus faibles que la concentration est plus forte à la cathode.

Le tableau suivant donne les rendements successifs dans l'expérience 3. On a joint à ces valeurs celles qu'on calcule par la formule (b_2), en y introduisant le rapport des concentrations observé à la fin de chaque intervalle de temps. Les quantités c_1 et α_1 se rapportent au chlorure, c_2 et α_2 à la potasse.

Intervalle de temps	Quantité d'alcali produite (grammes)	Cuivre précipité dans le voltamètre pendant l'intervalle considéré (grammes)	Rendement en alcali pendant l'intervalle considéré	c_1	α_1 (1)	c_2	α_2 (1)	Rendement à la fin de chaque intervalle (calculé) (2)
0-2 heures	17,78	11,47	88,06 %	0,2382	0,69	0,0418	0,85	79,2 %
2-4 »	14,29	11,71	69,30 »	0,2224	0,69	0,0754	0,80	69,3 »
4-6 »	13,60	11,61	66,50 »	0,2096	0,70	0,1071	0,78	62,6 »
6-8 »	11,11	11,85	58,02 »	0,2066	0,70	0,1331	0,74	55,0 »

Rendement total en alcali . . . . Observé : 69,1 %
Calculé : 70,0 »

On remarque, en faisant abstraction de la seconde valeur, que les rendements observés durant un intervalle de temps, sont intermédiaires entre ceux qu'on calcule pour le commencement et la fin de cet intervalle.

D'autres expériences de la série A donnent des résultats analogues. On aurait pu en conclure que les rapports des vitesses de migration, qui sont à la base de la formule (b), peuvent être considérés comme ayant une influence facile à calculer d'une façon approximative et prépondérante sur la marche de l'électrolyse avec diaphragme.

Il ne s'agit, cependant, que d'une concordance accidentelle ; en effet, dans les séries A et B, les conditions expérimentales sont telles qu'il se produit une compensation entre la diffusion et l'endosmose électrique. La théorie indique que, toutes choses égales d'ailleurs, l'influence de la diffusion doit être plus considérable, et celle de l'endosmose électrique diminuer, lorsque l'intensité de courant est moindre.

C'est ce que l'on voit nettement en comparant les expériences 12 et 16. La concentration finale, dans le compartiment cathodique, était à peu près la même dans les deux cas, soit pour le chlorure, soit pour la potasse ; or, le rendement a été de 69,9 % dans l'expérience 12 et de 59,3 % dans l'expérience 16 où l'intensité du courant était cinq fois plus faible (3).

Si, au lieu de comparer les rendements par ampère, on cherche les quantités produites par watt-heure, on voit que l'augmentation de tension est plus forte que l'augmentation de rendement dans l'expérience 12.

Tension moyenne . . . Expérience 12 : 3,7 volts. 10 watts-heure = 3,94 gr. KOH
Expérience 16 : 2,85 volts. 10 watts-heure = 4.38 gr. KOH

Il n'est donc nullement avantageux d'opérer avec de fortes densités de courant, et la densité de 0,01 amp.-centimètre carré, admise dans l'industrie, est logique. Si l'on n'atteint pas les concentrations obtenues dans les expériences 12 et 16, la chute de pression osmotique sera plus faible ainsi que la diminution de rendement que cause la diffusion, quand on emploie de faibles intensités. D'autre part, en diminuant continuellement l'intensité de courant, la décroissance de la tension devient toujours plus faible, à mesure qu'on s'approche plus de la force électromotrice de polarisation du bain, égale à 2,3 volts dans notre cas. On arriverait donc, les pertes en courant et celles dues à la diffusion croissant continuellement, à abaisser aussi le rendement en énergie électrique.

(1) Les valeurs de α_1 et α_2 ont été graphiquement interpolées par le procédé que nous avons décrit.

(2) En choisissant arbitrairement $\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 1$ on calcule pour les rendements les valeurs 81,3 ; 70,4 ; 62,6 et 55,0 %.

(3) Pour se faire une idée approximative sur la grandeur des pertes en alcali causées par la diffusion, on a rempli un vase poreux de Pukall d'une solution normale de potasse et on le plaça dans un grand récipient plein d'eau. Durant la première heure, le vase perdit 0,19 gr. KOH par centimètre carré de surface. Si l'on avait obtenu, par électrolyse, une solution normale de potasse, et que, en continuant l'électrolyse pendant une heure encore, elle ne se fût pas sensiblement plus concentrée, la perte en alcali, pour une densité de courant 1,6 de amp. décimètre carré, due à la migration des ions, aurait été, d'après la formule (b_2) de 1,17 gr. KOH et la diffusion aurait diminué de 7 % la quantité d'alcali restante. Pour une solution deux fois normale, les pertes auraient été de 1,59 gr. KOH par migration et 0,24 gr. KOH par diffusion, soit 14 %.

Les expériences 12 et 14 montrent aussi que ce n'est pas le rapport des concentrations du chlorure et de l'hydrate qui ont, comme le veut la formule (b_2), une influence prédominante. Tandis qu'à la fin de l'expérience 12, le rapport $c_1 : c_2 = 0,2001 : 0,1762$ ce qui correspondrait à un rendement de 52,5 %, et qu'à la fin de l'expérience 14 on avait $c_1 : c_2 = 0,054 : 0,168$, à cause de la faible concentration initiale en sel dans le compartiment cathodique, on aurait dû obtenir dans cette dernière un rendement de 28 %. La différence des rendements observés, 69,9 % et 63,5 semble bien faible en comparaison de celle qu'on calcule ; cela s'explique si l'on tient compte de la teneur en sel, encore relativement forte dans le compartiment anodique, à la fin de l'expérience 14 ; la concentration en sel dans le diaphragme devait aussi être plus forte que dans la cathode. Pour éviter des pertes en alcali, il faut choisir la concentration en chlorure telle que lorsqu'on a atteint la teneur voulue en potasse, le rapport $\frac{c_1}{c_2}$ soit encore plus grand que 1 ; dans les conditions de nos expériences, en partant d'une solution 2-2,5 normale en sel, on obtient constamment la teneur voulue en alcali avec un rendement satisfaisant.

Si la quantité initiale de chlorure est trop faible à l'anode (expérience 15), on aura, néanmoins, la même concentration dans le diaphragme que pendant l'expérience 14 ; mais, comme la solution cathodique est suffisamment concentrée, la migration des ions $\overline{OH}$ est plus faible, c'est pourquoi le rendement en chlore ne tombe que de 69,9 % à 67 %.

Il résulte de tous ces faits qu'en évitant une diminution de sel trop considérable à l'anode et à la cathode et en ne poussant pas la concentration en alcali trop au-dessus de celle d'une solution normale, on peut employer la formule (b) en première approximation. Il est évident que ce n'est vrai que dans des conditions expérimentales simples et si l'on n'emploie pas de procédé spécial pour diminuer les pertes en alcali.

La concordance approximative entre les rendements expérimentaux en alcali des séries A et B et ceux qu'on calcule d'après les vitesses de migration montre que nous nous sommes beaucoup rapprochés des valeurs qu'on pouvait attendre, et cela sans employer de précautions spéciales. Winteler a aussi expérimenté avec des diaphragmes Pukall ; il électrolysait une solution à 20 % de chlorure de potassium. Ses résultats concordent à peu près avec les nôtres, comme le montrent les chiffres suivants :

Winteler obtient une solution à :	Avec un rendement en courant de :	Nous obtenons une solution à :	Avec un rendement en courant de :
5,26 % KOH	85,1 %	4,3 % KOH	78,4 %
8,03 »	70,7 »	8,3 »	72,6 »
11,37 »	68,9 »	11,2 »	68,4 »

On ne doit obtenir les mêmes concentrations en alcali qu'avec un rendement plus faible si l'on emploie des diaphragmes moins appropriés à cette électrolyse que ceux de Pukall.

Le rendement en chlore est presque sans exception, comme le veut la théorie, inférieur au rendement en alcali. Ce fait est très net, surtout dans la première période de l'électrolyse, alors qu'il existe encore, à l'anode, une proportion notable d'oxygène à l'état hypochloreux et peu d'oxygène à l'état chlorique. Quand la production de chlorate s'accentue et que la concentration en chlorure tend vers celle où la formation d'acide chlorhydrique peut devenir notable, la différence entre les deux rendements diminue et tend à devenir nulle.

La concentration en chlorure à la cathode et à l'anode est surtout influencée par l'endosmose électrique.

Si l'alcali ne prenait pas part au phénomène de transport d'électricité, 27,76 gr. KCl disparaîtraient au total des liquides anodique et cathodique, et chacun de ceux-ci perdrait environ la moitié de cette quantité dans l'espace de 2 heures, soit pour 10 ampères-heure. Le rapport des quantités disparues dans chaque compartiment ne devrait pas changer, ou seulement très peu, si, par suite de la *conduction* des ions OH, la quantité de KCl décomposé en 2 heures était inférieure à 27,76 gr. En réalité, les choses se passent tout différemment. Voici les pertes en sel dans chaque compartiment pour un intervalle de 2 heures.

Intervalle de temps	Solution cathodique	Solution anodique
2- 4 heures	8,3 grammes	13,3 grammes
4- 6 »	4,0 »	13,35 »
6- 8 »	5,6 »	18,07 »
8-10 »	0,5 »	18,71 »

La perte en chlorure est beaucoup plus forte à l'anode et tend à devenir constante. Cela ne peut provenir que du fait que la quantité de sel transportée par endosmose électrique, de l'anode à la cathode, compense toujours celle qui migre en sens inverse.

En fait, dans les expériences des séries B et E, le volume de la solution cathodique a toujours augmenté de 40 centimètres cubes à 60 centimètres cubes et celui de la solution anodique diminué d'autant. Peu de temps après le commencement de l'électrolyse, il se produit une dénivellation des deux liquides. Cette dénivellation croît constamment, car plus le liquide anodique s'appauvrit, plus il tend à traverser le diaphragme.

Dans l'expérience 11, au bout de 17 heures d'électrolyse, le volume de la solution cathodique avait

augmenté de 150 centimètres cubes et la quantité de chlorure à la cathode était plus forte qu'au bout de 5 heures d'électrolyse (expérience 10), la solution anodique ne contenait plus que 0,35 gr. KCl par 100 centimètres cubes. En supprimant (expérience 13) la pression de l'absorbeur à chlore, pression qui s'exerçait dans les expériences des séries A et B, la quantité de solution saline pénétrant dans le compartiment des cathodes devint beaucoup plus faible ; le volume du liquide cathodique n'augmenta que de 50 centimètres cubes, la solution perdit encore 7,6 gr. KCl dans les 7 dernières heures d'électrolyse et, par conséquent, le liquide anodique s'appauvrit beaucoup moins ; il contenait encore 4 grammes KCl par 100 centimètres cubes à la fin de l'expérience. Cette influence de la pression, qu'on observait en remplaçant les appareils d'absorption à soude par l'appareil à chaux, est beaucoup plus faible, quoique nette, sur le rendement en alcali ; elle le diminue un peu, chose qui peut étonner au premier abord mais qui, comme nous l'avons vu, est logique. En tous cas, les différences sont si petites qu'il est inutile de vouloir comparer les résultats des séries B et C.

Les combinaisons de chlore et d'oxygène dans le compartiment des anodes consistent, conformément à nos vues théoriques, en acide hypochloreux et en chlorate. Toutes les expériences ont montré que *presque tout l'oxygène à l'état hypochloreux existait comme hypochlorite dans la solution anodique*. Les quantités d'hypochlorite trouvées ne dépassaient guère en grandeur les erreurs d'expérience. Le tableau suivant montre cet important résultat ; il donne les quantités de solution d'acide arsénieux équivalant à 10 centimètres cubes de solution anodique (1 centimètre cube $As^2O^3 = 0{,}0008$ gr. O^2), ainsi que la quantité de soude normale nécessaire pour neutraliser 10 centimètres cubes de liquide anodique après réaction avec l'eau oxygénée.

Expérience Nos	Centimètres cubes de solution d'arsenic employés	Centimètres cubes de solution de soude	
		employés	théoriquement nécessaires
5	9,6	0,59	0,48
6	29,0	1,38	1,45
7	36,15	1,70	1,81
8	52,8	2,56	2,64
9	47,3	2,34	2,36
10	39,3	1,86	1,96
11	11,07	0,60	0,55

Comme la solution contient de l'acide hypochloreux, sa composition varie encore après qu'on a interrompu l'électrolyse, le chlorure s'oxydant en chlorate. Conformément aux équations (3) et (4), il doit passer de l'état hypochloreux à l'état chlorique autant d'oxygène qu'il s'en perd du fait du dégagement de chlore libre. Si donc on chasse le chlore aussitôt après l'expérience, en faisant passer de l'air dans la solution, il se reforme à nouveau du chlore dans ce liquide. Le tableau suivant montre la variation de composition de la solution anodique conservée durant 20 heures après l'expérience à l'abri de l'air et à la température de la chambre.

Expérience Nos	A la fin de l'électrolyse		Au bout de 20 heures		Augmentation de la quantité d'oxygène à l'état de chlorate (grammes)	Diminution de la quantité totale d'oxygène actif (grammes)
	Oxygène à l'état hypochloreux (grammes)	Oxygène à l'état de chlorate (grammes)	Oxygène à l'état hypochloreux (grammes)	Oxygène à l'état de chlorate (grammes)		
5	0,0769	0,0067	0,0587	0,0163	0,0096	0,0091
6	0.232	0,025	0,174	0,0491	0,024	0,034
7	0,289	0,091	0,193	0,124	0,033	0,065
8	0,422	0,178	0,254	0,243	0,065	0,103
9	0,378	0,314	0,211	0,385	0,071	0,096
10	0,314	0,509	0,221	0,561	0,059	0,044

Si l'on tient compte du fait que, pendant qu'on fait passer le courant d'air dans la solution il se perd, en même temps que le chlore, un peu d'acide hypochloreux, cette série d'observations est une nouvelle confirmation de notre manière de voir suivant laquelle les composés hypochloreux, dans le compartiment anodique, doivent être presque exclusivement à l'état d'acide libre.

On pouvait essayer de comparer la quantité totale d'oxygène actif de la solution anodique et la perte en alcali ; théoriquement, un atome d'oxygène à l'état hypochloreux provient d'un ion $\overline{OH}$, un atome d'oxygène à l'état de chlorate de deux ions $\overline{OH}$ provenant de la cathode. Ce calcul ne peut, cependant, pas se faire. Indépendamment de ce que, en négligeant la quantité de solution qui reste dans le diaphragme, on observe toujours une perte trop considérable en potasse, la quantité d'oxygène actif qu'indique l'analyse n'est qu'une fraction de celui qui s'est réellement formé.

Les composés oxygénés du chlore sont, en effet, partiellement éliminés, et cela d'une façon constante : 1) par réaction entre l'acide hypochloreux et le chlorure ; 2) par dégagement d'oxygène à l'anode et 3) par dégagement d'anhydride hypochloreux.

D'après les expériences ci-dessus, la perte due à l'action oxydante de l'acide hypochloreux est d'environ 10 $^0/_0$ de la quantité totale dans l'espace de 20 heures.

La vaporisation d'anhydride hypochloreux est favorisée par le dégagement de chlore ; elle doit, dans des temps égaux et pour un même dégagement de chlore, se faire toujours sentir sur une même fraction de l'acide hypochloreux existant ; ce dernier, très faiblement dissocié, suit, en effet, la loi de Henry. Comme il est très soluble dans l'eau, la fraction est faible à la température ordinaire ; une solution contenant 0,5 gr. d'oxygène actif par 100 centimètres cubes en perd, dans l'espace de 2 heures, environ 3 $^0/_0$, lorsqu'on y fait passer un rapide courant d'air. La température étant plus élevée dans la fabrication industrielle de la soude électrolytique, cette perte doit aussi être plus considérable. C'est probablement à l'anhydride hypochloreux qu'il faut attribuer certaines propriétés spéciales du chlore ainsi préparé, propriétés remarquées surtout dans la chloruration de substances organiques.

On ne peut pas dire grand chose de certain sur le déchet en oxygène actif causé par la formation d'acide chlorhydrique. Nos expériences ne permettent pas de conclure sur ce point. Comme cette question est très importante, M. Sonneborn a entrepris, dans notre laboratoire, d'y répondre par voie expérimentale, en se plaçant dans les conditions indiquées comme typiques par Bein (1) et il communiquera prochainement ses résultats. Il a pu montrer que la formation d'acide chlorhydrique provenant de la décharge des ions $\overline{OH}$ a lieu déjà dans les solutions de chlorure fortement concentrées ; mais elle est alors négligeable et ne commence à prendre quelque importance que lorsque le liquide est moins concentré qu'une solution normale.

Si l'on examine la marche, avec le temps, de la production d'acide hypochloreux, on voit que cette production passe par un maximum. On a observé ce point, dans les séries A et B, lorsque la solution est 1,4-1,5 normale en alcali à la cathode et 2 normale en chlorure à l'anode ; jusque-là la production croît linéairement. Nous avons montré que, théoriquement, il doit passer toujours plus d'ions $\overline{OH}$ dans le compartiment anodique, mais qu'il y en a toujours une plus faible fraction concourant à produire de l'acide hypochloreux. A partir du maximum la quantité d'acide hypochloreux en solution décroît lentement, sans qu'on puisse dire jusqu'à quel point ce fait est dû, en dehors des considérations théoriques que nous avons développées, à la production d'acide chlorhydrique à l'anode.

Ce qui est indubitable, c'est que la formation d'acide chlorhydrique augmente beaucoup lorsque la concentration en chlorure devient très faible (expériences 11 et 15). Dans ce cas la teneur en acide hypochloreux diminue beaucoup plus fortement. Quoi qu'il en soit de la concentration en chlorure, nous n'avons jamais trouvé que l'acide chlorhydrique subsiste à l'état libre dans la solution anodique.

Tandis que, par suite de la grande différence des conditions expérimentales, la teneur en hypochlorite ne varie pas, avec le temps, de la même façon dans les électrolyses avec et sans diaphragme (2), on ne remarque pas cette divergence pour le chlorate. La production de ce sel augmente d'abord lentement, puis plus rapidement et finit par devenir à peu près proportionnelle au temps. C'est que, avec ou sans diaphragme, des quantités croissantes d'acide hypochloreux réagissent sur des quantités également croissantes d'hypochlorite.

Théoriquement, la concentration de la solution en acide hypochloreux est en relation étroite avec la *teneur en oxygène des gaz produits à l'anode*. Celle-ci croît à mesure que l'électrolyse se poursuit ; elle est due à deux faits, car on ne peut tenir compte de la participation exceptionnelle des ions $\overline{ClO^3}$ aux phénomènes de décharge : décharge des ions $\overline{ClO}$ et décharge des ions $\overline{OH}$. Si les ions $\overline{ClO}$ seuls se déchargeaient, la teneur en oxygène devrait demeurer à peu près constante à partir du moment où la quantité d'acide hypochloreux en solution n'augmente plus. D'après les recherches de Muller, le dégagement d'oyxgène à l'anode ne doit pas varier beaucoup quand la quantité de chlorure dans le liquide anodique varie de 75 grammes KCl à 20 grammes KCl (expériences 8 et 13). La concentration des ions $\overline{ClO}$ est, il est vrai, beaucoup plus faible dans nos expériences que lorsqu'on opère sans diaphragme ; aussi, malgré la faible densité de courant à l'anode, la fraction du travail du courant employée à leur décharge est-elle plus petite, pour une même teneur en oxygène actif, que dans une électrolyse sans diaphragme.

Il faut, en outre, remarquer que le gaz qui se dégage du compartiment anodique n'est pas identique à celui qui se forme à l'anode, par le fait que les ions $\overline{OH}$ qui entrent dans le compartiment s'y combinent au chlore libre.

Si le dégagement d'oxygène ne provenait que de la décharge des ions $\overline{OH}$, la teneur en oxygène devrait croître constamment, à mesure que la solution anodique s'appauvrit en chlorure au cours de l'électrolyse. L'acide chlorhydrique formé décomposerait l'acide hypochloreux au voisinage de l'anode ;

(1) *Zeits. für Elek.*, 1896. Voir aussi *Ibid.*, **5**, 407.
(2) Cf. Muller. — *Zeits. anorg. chem.*, **22**, 38.

il n'y a donc pas nécessité que ce dernier prenne part aux phénomènes qui se passent à l'anode, s'il subsiste dans le reste de la solution et s'il se produit vers le diaphragme.

Si l'oxygène formé provient à la fois de la décharge des ions $\overline{OH}$ et $\overline{ClO}$, la quantité produite doit évidemment croître d'une façon constante à mesure que l'électrolyse se poursuit.

L'analyse des gaz dégagés ne peut donc permettre de dire dans quelle proportion il se forme de l'acide chlorhydrique tant qu'il existe encore dans le liquide anodique une quantité notable d'oxygène à l'état hypochloreux. Mais si, comme dans l'expérience 15, la teneur en chlorure devient très faible, l'oxygène se dégage beaucoup plus abondamment en même temps que la quantité d'acide hypochloreux diminue fortement. Ce fait montre bien que, dans ces conditions, la décharge des ions $\overline{OH}$ à l'anode devient considérable.

Or, comme Haber et Grindberg ont montré qu'il se forme de l'acide chlorique par réaction primaire lorsqu'il se dégage de l'oxygène dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique, de même on peut affirmer que lorsqu'il se décharge beaucoup d'ions $\overline{OH}$, la réaction secondaire qui donnait naissance au chlorate est remplacée par une réaction primaire, tandis que la quantité d'acide hypochloreux libre subit une forte diminution.

B. — Expériences avec anodes de charbon

(effectuées par MM. Sieverts et Graefe.)

Après avoir suivi les phases de l'électrolyse avec diaphragme en employant des anodes insolubles, nous allons maintenant étudier les différences qu'introduit dans le phénomène l'utilisation d'anodes de charbon presque exclusivement employées dans l'industrie.

a) *Considérations théoriques.*

L'emploi d'anodes en charbon ne peut évidemment influencer que les phénomènes anodiques. L'acide hypochloreux libre n'exerce plus son action oxydante seulement sur l'hypochlorite et le chlorure en solution, mais aussi sur la substance même de l'électrode, pour former de l'anhydride carbonique et, en faible proportion, de l'acide mellique et autres produits organiques analogues. Les quantités des sels et de charbon qui entrent en réaction avec l'acide hypochloreux dépendent des vitesses d'oxydation de ces corps. Or, on sait que les charbons employés comme électrodes ont une résistance très variable aux actions chimiques, suivant leur composition physique et chimique. En changeant d'électrodes nous nous rapprocherons donc, tantôt plus, tantôt moins, des faits qu'on observe en employant des anodes inattaquables.

Plus le charbon est attaqué, plus il se forme d'acide chlorhydrique ; celui-ci peut mettre en liberté l'acide de l'hypochlorite ou réagir sur l'acide hypochloreux pour former du chlore. Donc, plus les anodes sont attaquées, plus la quantité d'oxygène actif en solution sera faible et plus les gaz qui se dégagent contiendront d'acide carbonique. Mais, moins il reste d'acide hypochloreux en solution, plus le rendement en chlore se rapproche du rendement en alcali.

Le dégagement d'oxygène à l'anode, en tant qu'il provient de la décharge des ions $\overline{ClO}$, doit diminuer en même temps que la concentration en hypochlorite ; pour ce qui concerne la décharge des anions de l'eau, le remplacement des anodes de platine par celles de charbon ne doit pas avoir d'influence sensible. Une quantité, le plus souvent assez considérable, d'oxygène se dégage comme tel, le reste produit de l'acide carbonique ; en tous cas, les charbons sont d'autant plus attaqués qu'il se forme plus d'oxygène à leur surface. C'est ainsi que Zöllner (1) trouve que les charbons s'oxydent dans une solution à 1 $^0/_0$ de chlorure de sodium, où le dégagement d'oxygène est abondant, beaucoup plus vite que dans une solution à 5 $^0/_0$ ou dans une solution saturée.

Comme, ainsi qu'on l'a montré, la production d'oxygène à l'anode est faible quand on électrolyse des solutions concentrées de chlorure, on en tire la conclusion que, *si l'on opère avec des solutions pas trop diluées, l'oxydation des charbons est due principalement à l'action de l'acide hypochloreux libre.*

Cela n'est pas en contradiction avec les observations faites par l'un de nous (2) sur l'attaque considérable des charbons dans l'électrolyse des solutions concentrées et chaudes de chlorure de nickel, quoiqu'il n'y ait, dans ce cas, ni possibilité de formation d'hypochlorite ou d'acide hypochloreux à partir des ions $\overline{OH}$, ni décharge importante des anions de l'eau.

Les belles recherches de Jakowkin (3) permettent d'expliquer facilement ces phénomènes ; cet auteur a montré qu'entre l'eau et les solutions aqueuses, il s'établit l'équilibre suivant :

$$H^2O + Cl^2 \rightleftarrows HCl + HOCl \qquad (6)$$

En présence de chlorures, la réaction a encore lieu, mais il se forme moins d'acide hypochloreux. La quantité d'acide hypochloreux en solution ne dépend pas de cette hydrolyse très faible du chlore quand

(1) *Zeits. für Elek.*, **5**, 454.
(2) *Zeits. für Elek.*, **4**, 164.
(3) *Zeits. für phys. chem.*, **29**, 613.

on emploie des anodes de platine. Si, avec des anodes de charbon, le chlore réagit sur l'eau pour former de l'acide hypochloreux qui oxyde les électrodes, la décomposition d'une molécule HOCl est accompagnée de la formation de deux molécules HCl ; l'une de celles-ci décompose l'acide hypochloreux venant du diaphragme, l'autre subsiste comme elle aurait subsisté si l'acide hypochloreux avait été réduit par le charbon. Le résultat final est donc le même que s'il n'y avait pas eu hydrolyse du chlore. Ceci reste vrai aussi longtemps que, pendant qu'une molécule HOCl, formée à partir du chlore et de l'eau, se décompose à l'anode, il s'en forme au moins une au diaphragme. Lorsque ce n'est plus le cas, il se forme de l'acide chlorhydrique libre qui influence énormément la réaction hydrolytique.

S'il n'est pas possible qu'il y ait des ions $\overline{OH}$ qui migrent de la cathode, et si la concentration en chlorure est telle que les anions de l'eau ne puissent prendre part au phénomène de décharge, on ne peut attribuer l'attaque des charbons qu'à l'acide hypochloreux produit par l'action du chlore sur l'eau. Cette dernière réaction est endothermique et sa vitesse doit croître quand la température s'élève ; dans ce cas, les charbons réagissent aussi plus facilement. Il n'y a donc pas de doute que l'attaque des anodes, dans l'électrolyse des solutions chaudes de chlorure de nickel, soit due à l'action de l'acide hypochloreux produit par hydrolyse du chlore. Que l'acide hypochloreux se produise d'une façon ou d'une autre dans l'électrolyse avec diaphragme, il faut, en tous cas, que la quantité totale d'oxygène actif (à l'état hypochloreux et chlorique) et d'oxygène contenu dans les gaz formés à l'anode croisse constamment au cours de l'expérience, car il y a toujours plus d'ions $\overline{OH}$ qui pénètrent dans le compartiment des anodes.

Cette conclusion est en contradiction avec des expériences récentes de Winteler [1]. En employant des anodes de charbon, il n'a jamais trouvé de chlorate ou d'hypochlorite dans la solution anodique, mais seulement un peu d'acide chlorhydrique. Il croit expliquer ce fait par l'équation

$$(7) \qquad \overset{+}{H}\,\overset{+}{H}\,\overset{-}{O} + Cl^2 = \overset{+}{H}\,\overset{+}{H}\,\overset{-}{Cl}\,\overset{-}{Cl} + O.$$

L'acide chlorhydrique formé doit neutraliser les ions $\overline{OH}$ migrant à travers le diaphragme et empêcher la production de combinaisons oxygénées du chlore. Les expériences même de Winteler sont en contradiction flagrante avec cette manière de voir. S'il se formait toujours autant d'acide chlorhydrique qu'il entre d'ions $\overline{OH}$ dans le compartiment des anodes, la teneur en oxygène des gaz formés devrait augmenter au cours de l'électrolyse. Or, Winteler trouve au bout de 6 heures d'électrolyse 1,2 °/₀ CO^2 et 3,4 °/₀ O^2, et au bout de 18 heures 1,0 °/₀ CO^2 et 3,4 °/₀ O^2 dans ces gaz. Ce résultat montre qu'il peut se produire de l'acide chlorhydrique sans qu'il se forme en même temps de l'oxygène. Il existe, notamment, des charbons qui contiennent des hydrocarbures asphaltiques et qui réagissent avec le chlore naissant d'après l'équation :

$$C^mH^n + Cl^2 = C^mH^{n-1}\,Cl + HCl.$$

La réaction augmente au cours de l'électrolyse à mesure que la pénétration du liquide dans les pores est plus grande.

C'est probablement à une réaction de ce genre qu'il faut attribuer les résultats obtenus par Winteler ; ce qui porte aussi à le croire, c'est que la solution anodique se colorait en brun, tandis qu'en marche normale, même lorsque le liquide est fortement épuisé, cela ne doit pas avoir lieu. On doit, en tout cas, éviter d'employer des électrodes aussi peu résistantes, car, indépendamment de l'usure du matériel, on n'obtient qu'un mauvais rendement en chlore ; les combinaisons chlorées peuvent diffuser à la cathode et, lors de l'évaporation, colorer l'alcali produit ; enfin il se peut qu'il se produise, à l'anode, plus d'acide chlorhydrique qu'il ne pénètre d'ions $\overline{OH}$. C'est ainsi qu'on peut expliquer l'observation, faite par certains industriels, que plus les charbons sont attaqués, moins les diaphragmes résistent longtemps.

Abstraction faite des charbons bitumineux qui ne sont pas propres à l'électrolyse des chlorures alcalins, les bons charbons, ne contenant que peu d'hydrogène, peuvent aussi réagir avec le chlore, mais faiblement ; et c'est, comme on l'a déjà dit, l'acide hypochloreux qui les détruit surtout. Les considérations développées dans la première partie de ce travail donnent un remède simple, consistant dans l'addition d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique. Par ce moyen, on obtiendra de meilleurs rendements en chlore, tout en protégeant les anodes. Nous n'avons pas étudié expérimentalement ce procédé, quelque intéressant qu'il soit.

b) *Dispositif expérimental.*

La maison O. Winkler nous a fourni des charbons très résistants en excellent graphite de cornue. Les anodes avaient 0,6 c. d'épaisseur, 4,5 c. de large et 18 centimètres de long ; leur extrémité supérieure un peu élargie était munie d'une tête qu'on introduisait dans le bouchon du vase poreux et qui servait de borne pour le courant.

Avec ces anodes, dont on employait toujours deux à la fois, il fallait des récipients beaucoup plus grands que pour les expériences précédentes ; mais on devait, cependant, conserver le dispositif général déjà utilisé. Grâce à l'amabilité du directeur de la fabrique de porcelaine de Berlin, nous pûmes obtenir un vase poreux genre Pukall de 0,4 c. d'épaisseur et dont les dimensions étaient 21 × 14,5 × 3,5 c. ;

(1) *Zeits. für Elek.*, **5**, 10.

il contenait, les anodes étant en place, 700 centimètres cubes de liquide. La cuve en verre servant de récipient à tout l'appareil avait un volume de 3 litres. On y versait 2,2 lit. de solution de façon que le vase poreux fût immergé jusqu'à 2 ou 3 centimètres du bouchon. On se servait d'un agitateur de Mylius-Fromm pour égaliser la concentration du liquide cathodique.

On opérait avec cet appareil comme au cours de la série C ci-dessus ; il s'agissait moins, en effet, de déterminer le rendement en chlore que de fixer la composition des gaz formés à l'anode.

c) *Analyse des gaz formés à l'anode.*

Nous avons déjà décrit la méthode d'analyse du liquide anodique, il nous reste à parler de celle des gaz formés à l'anode. Le mélange gazeux contient du chlore, de l'oxygène, de l'anhydride carbonique et une faible proportion d'oxyde de carbone.

On fait passer le gaz à analyser dans une burette de Hempel et on le débarrasse du chlore au moyen d'une solution d'iodure de potassium ; on dose ensuite les autres gaz de la façon habituelle.

Cette méthode entraîne des pertes dues à la solubilité des gaz (1), aussi vaut-il mieux employer le procédé suivant : On remplit la burette d'eau salée et l'on aspire, à son extrémité supérieure, un peu d'eau de chlore. Seulement ensuite, on aspire le gaz ; la couche d'eau de chlore empêche qu'il s'en dissolve, et le volume initial de gaz est ainsi déterminé exactement. On ajoute ensuite, par petites portions, une solution à 50 °/₀ KI, de façon que, par obsorption du chlore, le gaz soit toujours sous une faible pression. Une fois le chlore éliminé, on équilibre les pressions et l'on mesure rapidement le volume restant. Les erreurs sont ainsi très faibles. Dans les analyses exactes on dose, outre l'oxygène et l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, mais nous l'avons généralement négligé. On calcule en air la petite quantité d'azote qu'on trouve souvent à la fin de l'analyse.

Lorsque le gaz ne contenait que peu d'acide carbonique, on en faisait passer 500 centimètres cubes dans une burette préalablement remplie de mercure, et l'on introduisait une solution concentrée d'iodure de potassium, en quantité suffisante pour absorber 100 centimètres cubes de chlore pur. La solution se saturait ainsi d'acide carbonique et l'appareil était prêt pour l'analyse d'une prise immédiatement consécutive à la première.

Nous croyons avoir, de cette façon, donné plus d'exactitude à quelques-uns de nos résultats. Voici, à titre d'exemple, la teneur d'un gaz en acide carbonique, déterminée par les deux méthodes

avec la burette de Hempel, 9,50 °/₀ CO^2
» à mercure, 9,54 »

d) *Résultats expérimentaux.*

Les expériences furent, en premier lieu, effectuées avec la densité anodique de 0,023 amp.-centimètre carré employée dans les séries A à C, ce qui correspondait à une densité à l'anode de 0,012 amp.-centimètre carré et à une intensité de courant de 6,2 à 6,3 amp. On poursuivait l'expérience jusqu'à ce que la solution fût à peu près normale en alcali, Les essais ont porté sur les chlorures de potassium et de sodium. Les résultats expérimentaux sont consignés dans les tableaux ci-dessous. On a indiqué d'abord la variation du titre en alcali et la composition des gaz produits à l'anode, et ensuite les résultats complets des analyses des liquides cathodique et anodique.

SÉRIE E

Expérience 17. — La solution cathodique contient 179 gr. KCl au litre.
» anodique » 290 gr. KCl » .

Temps écoulé depuis le début de l'électrolyse	Centimètres cubes d'acide normal équivalant à 25 centimètres cubes de solution cathodique	Tension aux bornes de la cuve (volts)	Température de la solution cathodique	Composition des gaz produits à l'anode	
				CO^2 °/₀	O^2 °/₀
1 heure . . .	2,64	3,85	23°,5	—	—
3 heures . . .	7,15	3,76	26°,0	—	—
4 heures 1/4. .	—	3,80	27°,5	2,41	0,74
5 heures . . .	11,54	3,76	28°,0	—	—
6 heures 1/4. .	—	3,78	28°,0	2,62	1,12
7 heures . . .	15,40	3,78	28°,0	—	—
8 heures . . .	—	3,77	28°,0	2,74	2,00
9 heures 1/4. .	19,55	3,80	28°,0	—	—
10 heures 1/2. .	—	3,89	28°,5	3,80	2,62
11 heures . . .	22,20	3,90	29°,0	—	—

(1) Cf. Hempel. — *Gasanalytische methoden*, 3e édit., p. 276.

EXPÉRIENCE 18. — La solution cathodique contient 114 gr. NaCl au litre.
» anodique » 230 gr. NaCl » .

Temps écoulé depuis le début de l'électrolyse	Centimètres cubes d'acide normal, équivalant à 25 centimètres cubes de solution cathodique	Tension aux bornes de la cuve (volts)	Température	Composition des gaz dégagés à l'anode	
				CO^2 %	O^2 %
1 heure . . .	2,65	4,29	24°	—	—
2 heures . . .	—	4,20	26°	1,46	0,62
3 heures . . .	7,08	4,19	27°	—	—
4 heures 1/4. .	—	4,16	28°	2,26	1,36
5 heures . . .	11,14	4,12	29°	—	—
6 heures 1/4. .	—	4,15	30°	3,20	2,82
7 heures . . .	14,16	4,12	30°,5	—	—
8 heures . . .	—	—	—	3,78	4,24
9 heures 1/4. .	18,2	4,15	31°,5	—	—
10 heures 1/2. .	—	4,19	31°,5	5,22	5,0
11 heures . . .	20,87	4,23	32°	—	—

VARIATION TOTALE DE COMPOSITION DE LA SOLUTION CATHODIQUE ET RENDEMENT EN ALCALI

Expérience Nos	Quantité de chlorure — Avant l'expérience			Quantité de chlorure — A la fin de l'expérience			Quantité d'alcali à la fin de l'expérience			Cuivre précipité dans le voltamètre (grammes)	Rendement en alcali
	Totale	Grammes par 100 centimètres cubes	Molécules — gr. par litre	Totale	Grammes par 100 centimètres cubes	Molécules — gr. par litre	Totale	Grammes par 100 centimètres cubes	Molécules — gr. par litre		
17	394 gr. KCl	17,9	2,403	355,6	15,4	2,063	118,5 gr. KOH	4,97	0,888	78,0	86,0 %
18	253 gr. NaCl	11,4	1,95	228,6	10,2	1,744	77,28 gr. NaOH	3,34	0,818	78,8	77,6 »

VARIATION TOTALE DE COMPOSITION DE LA SOLUTION ANODIQUE

Expérience Nos	Volume de la solution anodique		Quantité de chlorure — Avant l'expérience			Quantité de chlorure — A la fin de l'expérience			Chlorate total à la fin de l'expérience (grammes)	Acide hypochloreux total à la fin de l'expérience (grammes)	Oxygène à l'état chlorique (grammes par 100 centimètres cubes)	Oxygène à l'état hypochloreux (grammes par 100 centimètres cubes)
	Avant l'expérience centimètres cubes	A la fin de l'expérience (cent. cubes)	Totale	grammes par 100 centimètres cubes	Molécules — gr. par litre	Totale	grammes par 100 centimètres cubes	Molécules — gr. par litre				
17	700	480	209 gr. KCl	29	3,89	64,15	13,4	1,80	1,184 $KClO^3$	0,473	0,097	0,030
18	700	510	161 gr. NaCl	23	3,93	67,86	13,0	2,22	2,183 $NaClO^3$	1,53	0,189	0,085

Comme les concentrations des liquides cathodiques n'étaient pas équivalentes dans les expériences 17 et 18 et que, d'autre part, on pouvait attribuer la divergence de nos résultats avec ceux de Winteler, au fait que nous avions employé une densité de courant à l'anode, différente de celle qu'il avait choisie (0,01 amp.-cm^2), on fit une nouvelle série d'expériences où ces deux conditions étaient remplies. L'intensité du courant était de 2,8 ampères, la densité au diaphragme 0,005 amp.-cm^2, et l'on poursuivit l'électrolyse durant 30 heures pour obtenir, dans le compartiment des cathodes, une solution finale normale en alcali.

Les résultats furent les suivants :

SÉRIE F

EXPÉRIENCE 19. — La solution cathodique contient 176 gr. KCl au litre.
» anodique » 280 gr. KCl » .

Temps écoulé depuis le début de l'électrolyse	Centimètres cubes d'acide normal équivalant à 25 centimètres cubes de la solution cathodique	Tension aux bornes de la cuve (volts)	Température de la solution cathodique	Composition des gaz produits à l'anode	
				CO^2 %	O^2 %
3 heures . . .	3,5	3,32	24°,5	—	—
4 » . . .	—	3,30	25°,0	0,92	0,57
5 » . . .	5,6	3,30	25°,0	—	—
7 » . . .	7,4	3,30	24°,0	1,04	0,80
21 » . . .	20,0	3,42	23°,5	—	—
24 » . . .	22,3	3,46	23°,5	4,58	2,78
28 » . . .	24,8	3,50	24°,5	—	—
29 » . . .	—	3,52	24°,5	7,38	4,50
30 » . . .	25,4	—	—	—	—

EXPÉRIENCE 20. — La solution cathodique contient 138,2 gr. NaCl au litre.
» anodique » 220,0 gr. NaCl » .

Temps écoulé depuis le début de l'électrolyse	Centimètres cubes d'acide normal équivalant à 25 centimètres cubes de solution cathodique	Tension aux bornes de la cuve (volts)	Température de la solntion cathodique	Composition des gaz produits à l'anode	
				CO^2 %	O^2 %
2 heures 1/2. .	3,0	3,55	25°	—	—
3 heures 1/4. .	—	3,50	25°	1,90	0,40
5 heures . . .	5,5	3,43	25°,5	—	—
7 » . . .	7,4	3,44	25°,5	2,20	0,90
21 » . . .	18,75	3,52	24°,5	—	—
24 » . . .	21,0	3,52	26°,5	7,26	3,29
28 » . . .	23,72	3,52	28°,0	—	—
29 » . . .	—	3,54	28°,5	9,54	3,46
30 » . . .	24,4	—	—	—	—

VARIATION TOTALE DE COMPOSITION DE LA SOLUTION CATHODIQUE ET RENDEMENT EN ALCALI

Expérience Nos	Quantité de chlorure — Avant l'expérience — Totale	Grammes par 100 centimètres cubes	Molécules — gr. par litre	A la fin de l'expérience — Totale	Grammes par 100 centimètres cubes	Molécules — gr. par litre	Quantité d'alcali à la fin de l'expérience — Totale	Grammes par 100 centimètres cubes	Molécules — gr. par litre	Cuivre précipité dans le voltamètre (grammes)	Rendement en alcali
19	387,2 gr. KCl	17,6	2,37	324,3	14,1	1,89	130,9 gr. KOH	5,69	1,016	101	73,3 %
20	304,0 gr. NaCl	13,8	2,37	245,6	10,8	1,85	89,0 gr. NaOH	3,90	0,976	100	70,5 »

Dans toutes ces expériences, la solution anodique prenait, tout au plus, une faible coloration jaunâtre, provenant presque exclusivement d'un peu de chlorure ferrique qui s'y formait. Une fine poussière charbonneuse, qu'on enlevait facilement de l'électrode mais qui ne formait qu'un faible dépôt au fond de la cuve, montrait seule qu'il y avait eu attaque des anodes.

VARIATION TOTALE DE COMPOSITION DE LA SOLUTION ANODIQUE

Expérience Nos	Volume de la solution anodique		Quantité de chlorure						Chlorate total à la fin de l'expérience (grammes)	Acide hypochloreux total à la fin de l'expérience (grammes)	Oxygène à l'état chlorique (grammes par 100 centimètres cubes)	Oxygène à l'état hypochloreux (grammes par 100 centimètres cubes)
	Avant l'expérience centimètres cubes	A la fin de l'expérience (cent. cubes)	Avant l'expérience			A la fin de l'expérience						
			Totale	grammes par 100 centimètres cubes	Molécules — gr. par litre	Totale	grammes par 100 centimètres cubes	Molécules — gr. par litre				
19	700	480	196 gr. KCl	28	3,76	37,6	7,8	1,05	2.886 $KClO^3$	0,058	0,215	0,0037
20	700	560	154 gr. NaCl	22	3.76	50,6	9,0	1,54	1,674 $NaClO^3$	0,830	0,145	0,045

Les séries E et F concordent pour prouver qu'il se forme des composés chloriques et hypochloreux, ces derniers à l'état d'acide libre. Si l'on compare les quantités d'oxygène actif dans les expériences 17 et 1, où l'on a obtenu, à la cathode, à peu près la même concentration en alcali, on voit que l'acide hypochloreux existe en beaucoup moins grande quantité dans la première (0,030 gr. par 100 centimètres cubes) que dans la seconde (0,252 gr. par 100 centimètres cubes). Par contre, dans l'expérience 17, il faut tenir compte de l'oxygène à l'état d'acide carbonique. La quantité d'oxygène et d'acide carbonique est d'autant plus grande qu'il y plus d'ions OH qui pénètrent dans le compartiment des anodes ; à cet égard, et indépendamment de la marche de chaque électrolyse, il est intéressant de comparer les expériences 17 et 18 ; le rendement en alcali est plus faible dans la seconde, mais la teneur de la solution en oxygène actif et la teneur du gaz en acide carbonique sont plus élevées.

Dans l'expérience 19, où la solution s'est appauvrie jusqu'à devenir normale en sel, l'acide chlorhydrique formé a abaissé le titre en acide hypochloreux, tandis que la quantité d'oxygène gazeux a — par suite de la décharge des ions $\overline{OH}$ — encore augmenté. La concentration en sel à partir de laquelle l'acide chlorhydrique libre peut subsister dans le compartimenr anodique est plus élevée que lorsqu'on emploie des anodes de platine, et cela à cause de la moindre quantité d'acide hypochloreux en solution. Tandis qu'on peut électrolyser une solution 1/10 à 1/30 normale en chlorure de potassium, sans que tout l'hypochlorite disparaisse lorsqu'on emploie des électrodes inattaquables, M. Sonneborn a trouvé, en se servant d'anodes de charbon, que lorsque la solution devenait demi-normale en ions $\overline{Cl}$, elle était déjà 1/5 en HCl ; elle ne contenait plus trace d'hypochlorite et le gaz qui se formait renfermait 21 % CO^2 et 14 % O^2 ; par conséquent, l'attaque des charbons était devenue très considérable.

Les phénomènes qu'on observe dans le compartiment anodique ne diffèrent pas essentiellement lorsqu'on remplace les électrodes de platine par des électrodes de charbon ; les différences sont celles qu'on pouvait prévoir en théorie. Les observations de Winteler ne permettent pas de concevoir la marche générale de ces phénomènes.

Nous ferons encore quelques remarques au sujet du rendement en alcali dans les séries E et F. Dans l'expérience 19, on a obtenu une solution à 5,69 % KOH avec une utilisation du courant de 73,3 %, tandis que les expériences 3 et 6 ont donné des solutions à 6,1 % et 6,3 % avec une utilisation de 74 % et 76 %. Cela provient de ce que l'expérience 19, vu l'intensité plus faible du courant et le volume plus grand de liquide à la cathode, a duré cinq fois plus de temps que les expériences 3 et 6. Et si la différence est plus faible qu'entre les expériences 12 et 16, dont les durées sont aussi dans le rapport 1 : 5, c'est que les différences de concentration obtenues, dans ce dernier cas, sont beaucoup plus considérables.

On choisira donc, pour une surface de diaphragme et une intensité de courant données, un volume cathodique d'autant plus petit que la teneur en alcali à atteindre est plus élevée, ou, si le volume est donné, on augmentera la surface du diaphragme pour pouvoir employer une intensité de courant convenable.

La quantité totale d'alcali obtenue dans l'expérience 19 l'a été avec un bien meilleur rendement en courant et en énergie que dans l'expérience 13. Le tableau suivant montre qu'on épargne de l'énergie électrique en augmentant la quantité de sel dans le compartiment cathodique ; mais cela a l'inconvénient de majorer les frais d'évaporation et de nécessiter l'emploi de grandes quantités de liquide.

Expérience Nos	On a obtenu	Avec un rendement de	Tension aux bornes de la cuve	La solution finale contenait	Volume de la solution finale
19	130,9 gr. KOH	73.3 %	3,35 v.	324,3 gr. KCl	2 300 c. cubes
13	114,8 »	64,0 »	3,75 v.	104,2 »	750 »

C'est aux industriels à trouver les meilleures conditions de travail d'après les prix de la force et du charbon.

On peut enfin comparer les expériences 19 et 20, au point de vue de l'avantage qu'on a à employer le chlorure de sodium ou celui de potassium. Ces expériences montrent que l'on produit avec le chlorure de sodium, non seulement à cause de la différence de poids atomique moins d'alcali, mais encore parce que le rendement du courant est moindre. On pouvait le prévoir d'après les valeurs des vitesses de migration ; en outre, l'endosmose électrique est plus faible pour le chlorure de sodium que pour le chlorure de potassium, à concentrations équivalentes ; la quantité de liquide passant de l'anode à la cathode et la contre-pression qui s'oppose à la migration des ions $\overline{OH}$ sont donc aussi plus faibles pour les solutions de chlorure de sodium. En troisième lieu, les solutions concentrées de chlorure de sodium sont moins dissociées et, par conséquent, moins conductrices que les solutions équivalentes de chlorure de potassium ; la tension aux bornes du bain est donc plus élevée. Dans les expériences 19 et 20, au début, pour une même température la tension était de 6 $^0/_0$ plus élevée avec le sel marin ; le rendement en alcali de l'énergie employée est donc notablement inférieur à celui que l'on obtient avec le chlorure de potassium.

On pourrait diminuer cette différence en élevant la température de l'électrolyte ; c'est ce que les expériences de Bein indiquent aussi.

Il ne faut considérer les recherches qui précèdent que comme une première tentative d'étude scientifique de l'électrolyse avec diaphragme. Il faut encore les étendre de plusieurs côtés. Il reste à étudier plus à fond la production d'acide chlorhydrique à l'anode, la question, très importante pour l'industrie, de l'influence de la température, enfin, l'emploi d'une solution constamment concentrée en chlorure à l'anode au lieu d'un liquide qui s'appauvrit continuellement au cours de l'électrolyse.

Les fours électriques et la fabrication du carbure de calcium.

Par **M. B. Carlson.**

Zeitschrift für Elektrochemie, 8 février 1900.

On peut diviser les nombreux types de four électrique qui existent actuellement en deux groupes : l'un, où la chaleur est produite directement par l'arc électrique, l'autre où c'est par l'intermédiaire d'une résistance intercalée dans le courant ; cette résistance peut être soit une substance en fusion, soit toute autre matière. Avec ces deux systèmes de fours, on peut réaliser une fabrication continue, — dans laquelle la matière, une fois traitée, est enlevée à intervalles réguliers, sans qu'on interrompe l'opération, — ou discontinue, — dans ce cas, une fois qu'une certaine quantité de substance a été transformée, on arrête le courant et on laisse refroidir la masse. — Le grand avantage des fours à résistance sur les fours à arcs, c'est que, dans les premiers, les électrodes ne s'usent pas alors qu'il faut les remplacer, au bout d'un certain temps, dans les seconds. Les fours à résistance permettent donc des opérations continues de beaucoup plus longue durée que les fours à arcs.

Nous étudierons, dans la suite, le système de fours le plus approprié à la fabrication du carbure de calcium, ainsi que la question de savoir si l'on doit employer, de préférence, la marche continue ou la marche discontinue.

Les fours à résistance ne nécessitent pas d'électrode libre. Une fois le four en pleine marche, la chaleur est produite par la résistance de la masse en fusion. Le courant est amené par des plaques de charbon placées dans le fond ou dans les parois du four et toujours recouvertes par la substance fondue ; elles sont ainsi très peu attaquées et la dépense en électrodes est très faible. Un four, ainsi construit, peut travailler très longtemps sans arrêt, tandis que, comme nous l'avons dit, ce n'est pas le cas pour les fours à arc ; on doit arrêter ces derniers au bout de deux à six jours, suivant les fabriques, pour remplacer une des électrodes.

Les fours à résistance (1) présentent cependant des inconvénients : On ne peut pas régler l'intensité du courant électrique qui ne dépend que de la résistance du circuit ; celle-ci subit de fortes variations, sa section varie à chaque coulée. La température du four varie dans les mêmes limites que la résistance. La conductibilité du carbure est, en outre, fonction de la température. Il est donc très difficile de maintenir constante l'énergie développée dans le four et, par conséquent, d'utiliser toute la force dont on dispose.

Le mélange de chaux et de charbon est plus léger que le carbure fondu et flotte à sa surface. Il est donc avantageux que le dégagement de chaleur le plus considérable se produise aussi à la surface du carbure. Ce n'est pas le cas des fours à résistance ; la chaleur se produit également dans toute la masse en fusion. Avec les fours à arc, au contraire, la température atteint son maximum à l'endroit où se trouvent les matières à fondre.

On devrait renoncer à employer le courant continu avec les fours à résistance ; il se produit en effet,

(1) Le four de Gin et Leleux, décrit par ses inventeurs comme un four à arc, mais où l'on emploie une électrode verticale, ne doit fonctionner comme tel qu'au début de la fusion. Dès qu'on élève l'électrode pour régler l'intensité du courant, il se produit un arc. Il est, en outre, très douteux qu'il soit avantageux de placer, au début, une résistance de charbon, comme cela est décrit dans le brevet. D'après ce que nous savons, sans toutefois pouvoir le garantir, les fours de Meran travailleraient comme fours à arc, et l'on n'intercalerait plus, au commencement de l'opération, de résistance en charbon.

selon toute vraisemblance, des actions électrolytiques secondaires, comme la production de calcium métallique à la cathode ; l'électrode est attaquée, en même temps qu'il se fait du carbure et qu'une partie du métal distille.

On voit aussi qu'il est difficile, avec les fours à résistance, de fabriquer le carbure en pains ; c'est, comme nous le verrons, un nouveau désavantage de ce système. On comprend donc, en présence de ces faits, que les fours à résistance soient actuellement si peu employés.

La marche continue de la fabrication doit être recherchée dans les opérations métallurgiques et les fusions ordinaires, mais il y a certaines fabrications pour lesquelles elle est à rejeter. Le premier cas se produit pour la fonte, par exemple, tandis que le second s'applique à la production du fer forgé et de l'acier qui a lieu à une température notablement plus élevée. Ce fait est assez général. Or, dans la fabrication du carbure, la température des fours est considérablement plus élevée que pour les opérations métallurgiques ordinaires ; on pouvait donc prédire que la fabrication du carbure en pains devait être plus avantageuse que celle du carbure coulé, et nous verrons que c'est bien le cas ; quant à la cause de ce fait, il faut la rechercher dans les propriétés du carbure et de l'arc électrique.

Avec la marche continue, le carbure sort liquide du four ; cela nécessite un travail très pénible : Dans une des fabriques suisses qui ont le mieux réalisé la marche continue, on se sert, pour ouvrir le trou de coulée, d'un levier hydraulique qui ne pèse pas moins de 20 tonnes. Le carbure fondu entre en contact avec la garniture du four, qui doit être faite d'un matériel excessivement réfractaire.

Quand on fabrique du carbure en pains, on le laisse se solidifier dans le creuset lui-même, on ouvre ensuite le four et l'on en sort le bloc formé. Les parois du four sont protégées du contact du carbure par une paroi infusible, et le garnissage peut être fait en bonnes briques réfractaires ordinaires.

Nous allons, maintenant, comparer les deux systèmes de fabrication, et chercher à voir jusqu'à quel point le rendement en carbure par kilowatt-jour dépend du type de four employé.

Le carbure de calcium ne présente pas un point de fusion bien déterminé ; il se comporte plutôt comme le verre, qui est d'abord mou, puis visqueux, et enfin bien liquide. Il y a donc une grande différence entre la température, suffisamment élevée dans la fabrication en pains, où le carbure est visqueux, et celle nécessaire pour couler, où le carbure est fluide. En outre, il faut, dans la marche continue, dépasser largement cette température pour que, vu sa faible chaleur spécifique et sa chaleur de fusion, le carbure ne se solidifie pas immédiatement au contact d'un corps relativement froid ; c'est ce qui provoque, notamment, l'obstruction des trous de coulée. On peut admettre que si, pour le carbure en pains, il faut atteindre 2800-3000°, il faut aller, pour le coulé, jusqu'à 3500-4000°. Il faut, dès lors, faire entrer en ligne de compte que le carbure, par une forte surchauffe, peut se dissocier en charbon et en calcium qui distille, fait qu'un essai direct montre très nettement. Cette dissociation a déjà lieu, bien qu'en faible proportion, à la température où le carbure est encore visqueux ; elle croît en même temps que la température s'élève, et est déjà notable lorsque le carbure est fluide. Le rendement doit donc être plus faible lorsqu'on fabrique du carbure coulé ; dans ce cas, le calcium qui distille s'échappe avec les autres gaz du four et augmente, en s'oxydant, la quantité de poussières produites. On remarquera, en outre, d'après ce qui précède, que, pour une même production de carbure, on dépense plus de chaleur en faisant du carbure coulé ; cet excès est employé :

1° A maintenir le carbure fondu à une température supérieure à celle qui règne dans les fours à carbure en pains ;

2° A produire une certaine quantité de carbure qui est ensuite détruit par dissociation ;

3° A effectuer cette dissociation ;

4° Enfin à la distillation d'une certaine quantité de calcium métallique.

En pratique, on a remarqué que le carbure, même porté à la haute température que nous avons mentionnée, coule difficilement ; il faut donc abaisser son point de fusion en l'additionnant d'une autre substance (le point de fusion d'une solution étant, comme on sait, plus bas que celui du dissolvant). Dans ce but, on emploie un excès de chaux. On arrive à réduire ainsi la température du four (jusqu'à 3 500° environ), mais c'est aux dépens de la teneur en carbure du produit. Il est donc plus difficile et plus coûteux d'obtenir un carbure riche quand on fabrique du carbure coulé, que lorsqu'on fait du carbure en pains.

Dans la fabrication en pains, on obtient sans difficulté du carbure à 85-90 °/₀ CaC^2 (donnant, au kilogramme, 296-314 litres d'acétylène, mesurés à 0° et sous 760 millimètres), tout en obtenant un rendement supérieur à celui des fours continus produisant du carbure à 76-81 °/₀ de CaC^2 (donnant, au kilogramme, 280-300 litres d'acétylène, mesurés à 15° et sous 760 millimètres). Si l'on veut, avec les fours à marche discontinue, n'obtenir que du carbure de ce dernier titre, on peut abaisser la température du four suffisamment pour qu'il ne se produise plus du tout de dissociation. Ce fait explique pourquoi, quand on fabrique du carbure de titre peu élevé, le rendement croît relativement plus vite que la teneur en carbure pur ne décroît. Ainsi, par exemple, le rendement en carbure, par kilowatt-jour, est de 15-20 °/₀ plus élevé lorsqu'on fabrique un produit à 75-81 °/₀ de carbure pur que lorsqu'on le prépare à 85-90 °/₀ ; ainsi, quand la teneur en CaC^2 décroît de 10 °/₀, le rendement augmente de 15-20 °/₀. La situation actuelle du marché force les fabriques de carbure en pains à produire du carbure à bas titre, bien qu'on ne puisse dire, au moins pour les fabriques éloignées, si elles y trouvent leur avantage ; on obtient plus de carbure pur par kilowatt-jour, mais le prix de vente diminue un peu, tandis que les frais d'emballage et d'expédition deviennent plus élevés.

Quand on le coule, le carbure liquide sort du four à environ 3 000° et lui enlève une quantité de chaleur correspondant à cette température, chaleur perdue pour la fabrication.

Les conditions sont beaucoup plus avantageuses dans la fabrication en pains. Dès qu'on a produit une quantité suffisante de carbure, on interrompt le courant et on laisse le liquide se solidifier ; *le refroidissement se produit très lentement, et la formation du carbure se poursuit un certaim temps encore,*

sans qu'on fournisse au four d'énergie électrique. Autant qu'on le sait, la réaction se continue bien au-dessous du point de fusion et, de certaines expériences, on peut conclure qu'elle a encore lieu à 800 ou 1000°

En outre, le carbure de calcium présente, à un haut degré, le phénomène de la surfusion. Cela ne se produit pas quand on le coule ; il s'ensuit que le carbure reste beaucoup plus longtemps liquide dans l'autre méthode de fabrication.

On peut admettre comme prouvé que le carbure peut se former à une température notablement inférieure à celle du four électrique. Sans croire, avec Kiesewetter, qu'on puisse fabriquer un carbure marchand dans des fours dont la température ne dépasse pas 1 500°, on ne peut mettre en doute que, dans un dissolvant approprié, le carbone et la chaux puissent se combiner lentement à cette température. Borchers a proposé de fabriquer le carbure dans un four chauffé en brûlant le charbon au moyen de l'air liquide ; ce procédé, très intéressant au point de vue théorique, rencontre, pratiquement, de telles difficultés qu'il n'a pu être introduit dans l'industrie. En tous cas, la réaction a parfaitement lieu dans un milieu dont la température dépasse à peine 2 000° ; elle se produit encore, dans de bonnes conditions, à une température plus basse, ainsi que l'a montré Kiesewetter. Si cela est vrai lorsque la chaux et le charbon sont simplement mélangés mécaniquement, comme dans le procédé Borchers, à plus forte raison cela doit-il avoir lieu lorsque le charbon, dissous dans le mélange de chaux et de carbure, entre en contact plus intime avec la chaux. C'est dans ces conditions que l'on se trouve lorsqu'on fabrique le carbure en pains, une fois que le courant a été interrompu.

La réduction de la chaux par le charbon, avec production de carbure (éventuellement aussi de calcium métallique), se continue donc longtemps encore après que le courant est interrompu et ne doit cesser qu'à une température de 1 200 ou 1 500°. On peut, du reste, le prouver facilement ; la chaux est réduite avec dégagement d'oxyde de carbone ; *or, ce dégagement se continue une heure ou une heure et demie après l'interruption du courant, même si l'on protège de l'accès de l'air le charbon restant.* Si l'on sort trop vite du four le bloc de carbure, l'oxyde de carbone en sort par les crevasses et brûle à la surface. En brisant le bloc on retrouve les traces de la continuation de la réaction ; la partie supérieure est parsemée de canaux et de poches, preuve que la formation d'oxyde de carbone et, par conséquent, la production de carbure étaient en pleine activité lorsque la masse se solidifiait déjà.

Durant la fusion, il se forme toujours, comme produit intermédiaire, du calcium métallique en quantité notable. En faisant refroidir brusquement le carbure, le calcium subsiste en cet état ; avec l'eau, il formera de l'hydrogène qui diminuera le pouvoir éclairant de l'acétylène. Au contraire, si le refroidissement est lent, le calcium se combinera au charbon en excès ; cette réaction, autant qu'on peut le savoir, ne cesse qu'à 800°. Dans la fabrication en pains, on transforme donc le calcium en carbure, obtenant à la fois un carbure plus riche et un acétylène doué d'un pouvoir éclairant plus considérable. Il faut, naturellement, pour que la réaction ait lieu, qu'il y ait un excès de carbone.

M. Wolff, qui trouva le premier du calcium dans le carbure, fut amené à cette découverte par la présence d'hydrogène dans l'acétylène. Il en donna immédiatement l'explication vraie en disant qu'on employait trop peu de charbon dans la fabrication, que la réaction s'arrêtait à mi-chemin ou que le carbure formé réagissait sur la chaux en produisant du calcium métallique. On pourrait admettre qu'il existe un carbure contenant plus de Ca et moins de C que le carbure ordinaire et qui, par décomposition avec l'eau, donnerait un mélange d'hydrogène et d'acétylène ; cette hypothèse est peu plausible, car la quantité d'hydrogène formé est très variable. Une série d'analyses de carbures, faites par l'auteur, montrèrent que tous les échantillons des fabriques de carbure coulé contenaient plus de calcium que ne le comportait leur teneur en carbure, c'est-à-dire que la somme : Carbure + chaux + impuretés était supérieure à 100 %. Il faut en conclure que le calcium, non à l'état de carbure, n'existe pas seulement à l'état d'oxyde, mais encore à l'état de métal, et la teneur en métal varie entre 5 et 10 %. On n'a pas observé cet excès en calcium dans des carbures fabriqués aux fours à marche discontinue de la *Deutsche Gold-und Silber-Scheide-Anstalt*, bien que 10 échantillons aient donné 300-324,5 lit. d'acétylène et quelques-uns 260-300 litres (mesurés à 0° et sous 760 millimètres).

Le fait est encore plus frappant avec le carbure de baryum ; ce carbure, lorsqu'il provient de fours à marche continue, donne un acétylène contenant jusqu'à 30 % d'hydrogène.

L'hydrogène n'est pas directement nuisible, il donne un certain gain en bougies-heure ; d'autre part, il est évident qu'il est plus avantageux d'avoir, au lieu d'hydrogène, la quantité équivalente d'acétylène. C'est ce que l'on obtient, comme nous l'avons vu, avec les fours à marche discontinue [1].

Dans la fabrication en pains, la quantité de chaleur subsistant dans le carbure liquide est donc employée à continuer la réaction. Le rendement par kilowatt-jour augmente, par conséquent, de même que la qualité du produit obtenu.

Même si, durant le passage du courant, le carbure obtenu n'était pas plus pur, on obtient, cependant, un produit final supérieur.

On peut aussi, à l'aide de la thermodynamique, montrer que, lorsque le courant a été interrompu, il se produit, dans le carbure en pains, une réaction qui absorbe de la chaleur ; il ne peut s'agir que de

(1) Dans l'analyse volumétrique, on attribue à un volume d'hydrogène la valeur d'un volume d'acétylène. Il vaut donc mieux opérer par la méthode gravimétrique de Bamberger, car l'hydrogène n'est pas équivalent, comme pouvoir éclairant, à l'acétylène. Il est vrai qu'on pèse aussi l'hydrogène, mais, comme ce gaz est treize fois plus léger que l'acétylène, on lui donne un coefficient treize fois plus petit, ce qui est logique. L'acheteur est bien en droit de réclamer que l'on ne compte pas l'hydrogène pour de l'acétylène.

Remarquons, en outre, qu'on peut déterminer approximativement la teneur en hydrogène en comparant les résultats des analyses volumétrique et gravimétrique. Si la différence ne provient que de l'hydrogène, la quantité existante de ce gaz sera égale aux 13/12 de la différence. En effet, dans l'analyse gravimétrique, on tient compte du 1/13 du volume de l'hydrogène. La différence entre les deux résultats correspond donc aux 12/13 de la teneur totale en hydrogène.

la réaction entre le charbon et la chaux. On ne peut, il est vrai, effectuer de calcul strict, mais on peut, cependant, obtenir des résultats approchés.

Considérons, tout d'abord, les pertes de calorique par rayonnement, conductibilité, etc. Même celles-ci sont plus considérables pour les fours à marche continue ; les parois des fours à marche intermittente ne sont pas en contact avec la matière en fusion, et la température maximum à laquelle leur face interne est portée ne dépasse pas 1 000°, tandis que, pour les fours continus, elle atteint 3 500°, température à laquelle est porté le carbure fondu. Or, soit W la quantité de chaleur transportée à travers une paroi, t_1 et t_2 les températures des faces externe et interne de la paroi, l son épaisseur et c sa conductibilité spécifique, on a la relation :

$$W = c \frac{t_1 - t_2}{l}.$$

Pour des parois de même épaisseur et de même substance, la quantité de chaleur transmise ne dépend donc que de la différence de température des faces interne et externe ; négligeant la température de la face externe vis à-vis de l'autre, on voit qu'un four continu perd 3,5 fois plus de chaleur qu'un four à marche intermittente, dans les mêmes conditions.

Calculons maintenant combien un four à marche intermittente et de grandeur ordinaire, fourni par la *Deutsche Gold-und Silber-Scheide-Anstalt*, perd de calories par heure.

Le four est entouré d'une tôle de 7,5 m² de surface. La température de la surface externe est, en pleine marche, de 60-100° ; nous admettrons 100°. On peut calculer, par la formule approchée de Péclet, la quantité de chaleur que la tôle cède, par heure, au milieu environnant, quantité égale, une fois l'équilibre atteint, à celle que le four cède à la tôle.

$$W = W_1 + W_2 = mK_1 t + nK_2 t$$

W_1 = chaleur perdue par rayonnnement,
W_2 = chaleur perdue par convection,
K_1 = 2,77 pour la tôle,
K_2 = 4 (pour un corps placé à l'air libre et protégé du vent).
m = 1,62 à 100°.
n = 1,61 à 100°.

De ces valeurs on déduit : W = 1 093 calories par heure et par mètre carré. La surface totale étant de 7,5 m², la perte en calorique par heure est de 8197 calories, ce qui correspond à 9,46 kilowatts ou à 6,3 °/₀ de l'énergie électrique fournie au four.

Cette perte est donc très faible si on la compare à celle des fours ordinaires. Cela vient de ce qu'une grande quantité de chaleur est concentrée dans un petit espace ; on réduit ainsi beaucoup les surfaces de refroidissement. A ce fait s'ajoute encore, pour les fours à marche discontinue, que la face interne de la paroi n'est portée qu'à 1 000°, température moins élevée que dans la plupart des fours ordinaires.

Pour un four continu de construction identique, la perte serait environ 3,5 fois plus forte, soit de 33,1 kilowatts par heure. Il est vrai que les parois de ces fours sont plus épaisses que celles des fours à marche intermittente ; par contre, leur matière est plus conductrice. Nous admettrons dans ce qui suit, qu'en se plaçant dans de bonnes conditions, la perte de chaleur par rayonnement est deux fois plus forte dans les fours continus que dans les autres. Cette perte serait bien plus considérable si, comme c'est souvent le cas, le four était exposé à l'action du vent.

Considérons maintenant les chaleurs spécifiques des corps entrant dans la fabrication du carbure. Ordinairement, on introduit dans les calculs les valeurs déterminées à 0° ; on n'est cependant pas en droit de le faire, la chaleur spécifique d'un corps n'étant nullement constante, mais représentée par une équation de la forme :

$$s = a + bt,$$

où s est la chaleur spécifique, a et b des constantes caractéristiques pour chaque corps et t la température exprimée en degrés centigrades.

Les corps que nous avons à considérer sont le coke, l'oxyde de carbone, l'oxyde et le carbure de calcium.

Les constantes a et b n'ont été mesurées pour aucun de ces corps jusqu'à la température du four électrique ; on peut néanmoins, par extrapolation, obtenir des valeurs assez probables de s.

Admettons, pour le *coke*, la valeur déterminée, entre 0 et 1 000°, par Violle [1], valeur qui est certainement la plus probable ; nous aurons :

$$s_C = 0{,}355 + 0{,}00006t$$

D'où l'on déduit les chaleurs spécifiques (s) et atomiques (S) suivantes :

t	s_C	S_C	t	s_C	S_C
0	0,355	4,26	2 500	0,505	6,06
1 000	0,415	4,98	3 000	0,535	6,42
1 500	0,445	5,34	3 500	0,565	6,78
2 000	0,475	5,70			

(1) C. R. Avril 1895.

La chaleur spécifique de *l'oxyde de carbone* est constante, au moins jusqu'aux températures que nous considérons, comme, du reste, celle des gaz permanents. Nous écrirons donc : $s_{CO} = 0{,}245$, $S_{CO} = 6{,}86$. Pour la *chaux*, on peut, d'après Gin [1], employer la formule :

$$S_{CaO} = 11{,}4 + 0{,}001t,$$

d'où l'on déduit :

t	s_{CaO}	S_{CaO}	t	s_{CaO}	S_{CaO}
0	0,204	11,4	2 500	0,248	13,9
1 000	0,221	12,4	3 000	0,257	14,4
1 500	0,230	12,9	3 500	0,266	14,9
2 000	0,239	13,4			

Pour *l'oxygène*, gaz permanent, nous admettrons les valeurs déterminées par Regnault entre 0° et 200°, soit : $s_O = 0{,}25$ et $S_O = 4{,}0$.

En appliquant la loi de Kopp nous pourrons calculer la chaleur atomique du *calcium*, d'après l'équation :

$$S_{CaO} - S_O = S_{Ca}.$$

On trouve, à 0°, $11{,}4 - 4 = 7{,}4$ et à 1000°, $12{,}4 - 4{,}0 = 8{,}4$, ce qui conduit à la formule :

$$S_{Ca} = 7{,}4 + 0{,}001t,$$

d'où nous déduisons les valeurs suivantes :

t	s_{Ca}	S_{Ca}	t	s_{Ca}	S_{Ca}
0	0,185	7,4	2 500	0,248	9,9
1 000	0,210	8,4	3 000	0,260	10,4
1 500	0,223	8,9	3 500	0,273	10,9
2 000	0,235	9,4			

Appliquant enfin la loi de Kopp au *carbure de calcium*, nous obtenons :

$$S_{CaC^2} = S_{Ca} + 2S_C$$

ou :

$$S_{CaC^2} = 15{,}92 + 0{,}00244t\,;$$

On en tire les valeurs :

t	s_{CaC^2}	S_{CaC^2}	t	s_{CaC^2}	S_{CaC^2}
0	0,247	15,92	2 500	0,344	22,02
1 000	0,271	18,36	3 000	0,363	23,24
1 500	0,296	19,58	3 500	0,381	24,42
2 000	0,325	20,80			

Nous allons maintenant essayer, en nous basant sur ces données, de calculer comment la chaleur se répartit, dans un four à carbure en pains, lorsqu'on a interrompu le courant. Rappellons, tout d'abord, les conditions du four, en prenant comme types ceux de la « Deutsche Gold-und Silber-Scheide-Anstalt ». Lorsqu'on interrompt le courant, la température du carbure atteint 3000°, celle de la masse non fondue 2000°. Au bout d'une heure et demie de refroidissement (chaleur cédée par rayonnement ou dans une réaction chimique) le contenu du four est encore à 1200° ou 1500°.

Nous serons très près de la vérité en supposant que le four contient 35 kilogrammes de mélange non fondu et 100 kilogrammes de carbure à 86 %, les 14 % d'impureté consistant en chaux. Les 35 kilogrammes de mélange non fondu renferment 14 kilogrammes de coke et 21 kilogrammes de chaux. Nous admettons, en outre, que le four a fonctionné suffisamment longtemps pour que ses parois aient acquis leur température maximum et qu'il n'y ait plus échange de chaleur entre elles et le contenu du four.

Pour calculer la chaleur cédée par un corps qui a été porté à une température donnée, on part de la relation :

$$W = G\int_{t_0}^{t_1} S\,dt.$$

où W représente la quantité de chaleur cédée,

G, le poids de substance,

T, la température,

S, la chaleur spécifique $= a + bt$.

(1) *Acetylen in Wiss. und. Ind.*, II, 160.

Admettons que, durant le refroidissement, il ne se passe pas de réaction chimique ; nous arriverons aux conclusions suivantes :

Au moment de l'interruption du courant, les quantités de chaleur suivantes étaient contenues dans le four :

Dans 86 kilogrammes	CaC^2	à 3 000°	78 932	calories
» 14 »	CaO	à 3 000°	9 675	»
» 21 »	CaO	à 2 000°	9 300	»
» 14 »	C	à 2 000°	11 620	»
			109 527	calories

Il faut ajouter à cette somme la chaleur de fusion du carbure qui n'est pas connue, soit x cal.

La quantité de chaleur totale était donc 109 527 + x Cal.

Calculons la quantité de chaleur restant encore dans le four au moment où l'on sort le bloc de carbure, en supposant une température moyenne de 1500° :

Dans 86 kilogrammes	CaC^2	à 1 500°	35 543	calories
» 14 + 21 »	CaO	à 1 500°	11 391	»
» 14 »	C	à 1 500°	8 400	»
Soit au total			55 334	calories

En 1 heure et demie le contenu du four a donc perdu 54193 + x Cal. ; durant le même temps, il s'est perdu par rayonnement et conductibilité 1 1/2 × 8197 = 12296 Cal. La différence entre ces deux nombres, soit 41897 + x Cal. provient de la fausse hypothèse d'où nous sommes partis, qu'il ne se passait pas de réaction chimique après l'interruption du courant, réaction qui absorbe de la chaleur. *Or, comme cette quantité de chaleur de 41897 + x Cal. n'a pu être perdue, elle a dû être employée à la production de carbure de calcium.* Lorsqu'on sort le bloc de carbure du four, la quantité de mélange non fondu est donc plus faible que lorsqu'on arrête le courant. Il faut encore remarquer que le chiffre de 41897 Cal. est plutôt trop bas que trop haut ; les chaleurs de fusion du carbure et de la chaux ne sont pas connues et ne peuvent par conséquent être introduites dans le calcul ; en outre, la température moyenne du contenu du four, au moment de son ouverture, doit être inférieure à 1500°.

Déterminons maintenant, à l'aide de la thermodynamique, la différence de rendement, par kilowatt-jour, entre les deux modes de fabrication. Nous effectuerons le calcul pour du carbure à 100 $^0/_0$ (348,5 litres d'acétylène, mesurés à 0° et sous 780 millimètre), à 86 $^0/_0$ (300 litres d'acétylène, à 0° et sous 760 millimètres) et à 76 $^0/_0$ (280 litres d'acétylène, à 15° et sous 760 millimètres).

Nous supposerons que, dans les fours à marche continue, la température du carbure, au moment de la coulée, soit de 3000°, et qu'on ouvre les fours à marche intermittente lorsque leur température s'est abaissée à 1500°, et, en outre, que toute la chaleur dégagée durant le refroidissement jusqu'à 1500°, serve à faire du carbure. Nous admettons que l'oxyde de carbone sort du four à une température de 1000°. Nous corrigerons ensuite notre résultat des pertes par rayonnement et conductibilité. Nous considérerons que les impuretés du carbure consistent uniquement en chaux, ce qui ne peut pas fausser les résultats d'une façon sensible. Nous prendrons les valeurs suivantes pour les chaleurs de combinaison des divers corps entrant en réaction :

CaO (Moissan) solide	145,0	calories
CaC^2 (Gin) solide	3,9	»
CO gazeux	28,9	»

Pour le calcul, nous suivrons la méthode indiquée par Haber, dans son « Grundriss der technischen Elektrochemie », et qui est certainement la plus exacte.

Dans la fabrication en pains, on chauffe à 1500° une quantité de mélange égale à 30 $^0/_0$ du carbure environ, soit 12 $^0/_0$ de coke et 18 $^0/_0$ de chaux.

Carbure a 100 $^0/_0$ CaC^2

	Fours continus Calories	Fours intermittents Calories
Chauffage de 1 CaO	70 655	26 625
» de 1 CO à 1 000°	6 860	6 860
Chaleur de formation de 1 CaO	145 000	145 000
Chaleur de formation du carbure (inconnue)	x	—
Total	222 515 + x	178 485
Dont il faut déduire :		
Chaleur de formation de 1 CaC^2	3 900	3 900
Chaleur de formation de 1 CO	28 900	28 900
	32 800	32 800
Il reste donc à fournir pour 1 CaC^2	189 715 + x	145 685
Ou, par kilogramme de carbure produit	2 967,4 + x	2 276,0
A ajouter, chaleur fournie à 30 $^0/_0$ de mélange porté à 1 500°	—	130.5
Total	2 967,4 + x	2 406,5
Soit en kilowatts-heure	3,43 + y	2,77

CARBURE A 86 % CaC^2 ET 14 % CaO

	Fours continus Calories	Fours intermittents Calories
Préparation de 860 grammes CaC^2	2 552,0	1 957,4
Chaleur fournie à 140 grammes CaO	115,1	46,1
	2 667,1	2 003,5
A ajouter :		
Chaleur de fusion de CaO et CaC^2	x	—
Chaleur fournie à 30 % de mélange non fondu	—	130,5
	2 667,1 + x	2 134,0
Kilowatts-heure par kilogramme de carbure produit	3,08 + y	2,46

CARBURE A 76 % CaC^2 ET 26 % CaO

	Fours continus Calories	Fours intermittents Calories
Préparation de 760 grammes CaC^2	2 255,2	1 729,8
Chaleur fournie à 240 grammes CaO	197,2	78,1
	2 452,4	1 807,9
A ajouter :		
Chaleur de fusion de CaO et CaC^2	x	—
Chaleur fournie à 30 % de mélange non fondu	—	130,5
	2 452,4 + x	1 938,4
Kilowatts-heure par kilogramme de carbure produit	2,83 + y	2,23

Corrigeons maintenant ces résultats des pertes par rayonnement. Nous admettrons, pour les fours à carbure en pains, la perte de 6,3 % que nous avons calculée précédemment. Tenant compte du fait que le garnissage des fours continus est, en général, plus épais, nous supposerons que la perte par rayonnement n'est pas 3,5 mais seulement 2 fois plus forte que dans les fours intermittents, soit donc de 12.6 %.

En introduisant ces valeurs, on obtient les résultats suivants :

Carbure à	Fours continus		Fours intermittents		Rapport des rendements en %
	kilowatts-heure par kilogramme de carbure	kilogrammes de carbure par kilowatt-jour	kilowatts-heure par kilogramme de carbure	kilogrammes de carbure par kilowatt-jour	
76 %	3,25 + y	7,4 — z	2,37	10,1	73,5 — u
86 »	3,52 + y	6,8 — z	2,62	9,1	74,0 — u
100 »	3,92 + y	6,1 — z	2,95	8,1	75,3 — u

y, z et u désignant les variations que subiraient les résultats si l'on pouvait introduire dans le calcul les chaleurs de fusion de l'oxyde et du carbure de calcium.

Il ressort de ces chiffres que le rendement théorique maximum qu'on puisse obtenir au four continu est de 25 % au moins inférieur à celui qu'on peut atteindre avec le procédé intermittent. C'est ainsi qu'on peut, en fabriquant du carbure en pains, obtenir plus de carbure à 80 %, qu'au four continu de carbure à 76 %, et ce surplus est d'environ 20 %.

Les valeurs que nous avons obtenues correspondraient au rendement maximum, s'il ne se passait, dans le four, aucune autre réaction que celles que nous avons indiquées. Or, ce n'est pas le cas. La décomposition du carbure par dissociation joue, surtout, un rôle important ; elle est, du reste, comme nous l'avons dit, plus considérable dans les fours continus où la température est plus élevée. *Il est donc complètement impossible, avec les fours continus, et même avec un four quelconque, où le carbure est maintenu à un état très liquide, d'obtenir le rendement maximum théorique.*

Ce rendement n'est pas, il est vrai, atteint non plus dans le procédé en pains, surtout lorsqu'on fabrique des carbures de titre élevé, car, alors, la température du four doit être poussée plus haut ; en tous cas on s'en rapproche plus qu'avec l'autre système. En produisant du carbure à bas titre, on peut, dans certaines conditions, atteindre presque le rendement maximum (v. plus bas). Nos résultats ne peuvent être complètement justes, puisque les données ont été obtenues par extrapolation, mais, en employant dans les deux cas ces données, la comparaison qu'on en déduit des deux modes de fabrication doit se rapprocher de la réalité. En tous cas, cette incertitude ne peut pas conduire à de grosses erreurs, ni influer sur le sens des conclusions. Il est évident que ces rendements, qui paraissent très élevés, ne doivent pas être obtenus partout. On a obtenu plusieurs fois, dans les fours de la « Deutsche Gold-und Silber-Scheide-Austalt », en préparant des carbures à bas titre, des rendements très élevés. Cinq fois, — deux fois à Francfort s. M. et 3 fois dans la fabrique Julius Vorster à Hagen (Westph). — on a constaté des rendements de 8 à 9 kilogrammes de carbure à 70 % par kilowatt-jour, rendements qui ne sont pas très éloignés de ceux que nous avons calculés. Si l'on avait tenu compte de la quan-

tité de carbure contenu dans la croûte de mélange non fondu, on serait certainemnnt arrivé très près du rendement théorique maximum.

La pratique a aussi confirmé qu'on obtient un meilleur rendement dans la fabrication en pains. Tandis que les fabriques produisant du carbure coulé considèrent comme élevé un rendement moyen de 4,5 kil. de carbure par kilowatt-jour, on en obtient facilement, avec les fours intermittents, par exemple avec ceux de la « Deutsche Gold-und Silber-Scheide-Anstalt » 5,8 à 6,5 kil. Dans les fabriques Bullier, on a fait d'abord du carbure en pains, et obtenu ainsi des rendements supérieurs à ceux que donnèrent, plus tard, les fours continus, ainsi que l'auteur le sait de bonne source. Il en est de même pour de grandes fabriques américaines et anglaises qui, après avoir établi des fours continus de grandes dimensions, en sont revenues aux fours intermittents plus petits.

La « Scheide-Anstalt » obtient aussi des rendements plus élevés pour les carbures à haut titre (5 kilogr. 1/2 de carbure à 86 % contre 4 kilog. 1/2 de carbure à 76 % avec les fours continus).

Gin remarque qu'il doit se perdre environ 10 % de l'énergie, du fait de la résistance au passage du courant ; la plus grande partie de cette perte se ferait dans le four même, de l'électrode inférieure à la couche de carbure. Mais ce n'est pas là, à proprement parler, une perte de calorique, cette quantité de chaleur est, en effet, fournie au carbure. Il faut cependant admettre certaines pertes d'énergie, mais elles dépendent beaucoup de la construction du four.

On a souvent prétendu qu'on obtient un produit plus homogène avec les fours continus ; ce n'est cependant pas le cas. A la dernière réunion du congrès des acétylénistes à Nuremberg, les représentants d'une des plus grandes fabriques de carbure coulé d'Allemagne ont convenu qu'on ne pouvait, avec les fours continus, obtenir un produit constant.

L'auteur a analysé cinq échantillons différents, pris dans un bidon d'une des plus grandes fabriques de carbure coulé, par la méthode gravimétrique de Bamberger. Les différences qu'on a constatées atteignaient 38 litres par kilogramme, c'est-à-dire que la teneur en carbure pur pouvait varier, d'un échantillon à l'autre, de 11 % ; ces variations ne peuvent pas se produire dans une fabrique bien dirigée qui travaille avec les fours intermittents.

Le travail et les réparations sont moins coûteux avec des fours à carbure en pains bien construits. Une fabrication continue présente aussi diverses difficultés ; elle ne peut du reste l'être absolument, car on doit changer les électrodes au moins une fois par semaine avec les fourcs à arc.

En coulant le carbure, on l'obtient, il est vrai, sans aucun enduit de mélange non fondu, et les frais de décroutage sont supprimés ; cela n'a plus, du reste, grande importance depuis que ce travail se fait à la machine. Les fours continus nécessitent, par contre, un plus nombreux personnel, particulièrement pour les coulées. Les travaux communs aux deux sortes de fours sont, aussi, plus pénibles avec les fours continus, la température, dans le voisinage du four, étant plus élevée qu'avec l'autre système. Une des causes d'abandon des fours à pains pour les fours à coulée, en négligeant les avantages généraux d'une fabrication continue, réside dans le fait que, tant qu'on se servait d'un mélange finement pulvérisé, ce poussier rendait le travail du décroutage extrêmement difficile.

On est obligé, pour une même production, d'employer plus de fours intermittents que de fours continus ; par contre, on peut les installer à moins grands frais.

Nous concluons de ces considérations que l'industrie du carbure n'a pas encore atteint son point culminant. On obtient encore, avec les meilleurs fours, des rendements qui n'excèdent pas 60 % du rendement théorique. Il y a donc encore beaucoup à faire, tant au point de vue de la fabrication même que de la construction des fours. Le four de l'avenir, pour la préparation du carbure, ne devra pas être construit sur le type des fours à résistance, mais sur le type des fours à arc ; il devra servir à faire du carbure en pains, et non du carbure coulé.

Evaluation du carbure de calcium du commerce, par C. Magnanini et F. Vannini (*Gazz. chim. italiana*, 1900, p. 401).

Dans cette note, les auteurs donnent la description d'un appareil très simple dont ils se servent pour déterminer le rendement en acétylène du carbure de calcium commercial, rendement très variable pour les divers échantillons que l'on rencontre dans le commerce.

L'appareil est formé d'un tube de verre gradué, portant un renflement suffisamment grand pour que les divisions 0 et 1 200 centimètres cubes soient sur la partie cylindrique du tube, l'un au-dessus et l'autre au-dessous de la partie sphérique. L'extrémité inférieure du tube porte un étranglement sur lequel repose intérieurement un entonnoir métallique et se trouve mise en communication, au moyen d'une tubulure latérale et d'un tuyau de caoutchouc, avec un entonnoir en verre dont on peut régler la hauteur.

L'échantillon de carbure pesant de 4, 5, ou même 6 à 7 grammes, suivant le rendement, est placé en morceaux de la dimension d'un grain de chénevis (1) dans un petit récipient métallique cylindrique, dont le pourtour de la base est percé de petits trous, et qui se trouve suspendu au moyen d'un crochet à une tige métallique traversant à frottement le trou d'un gros bouchon de caoutchouc fermant l'extrémité supérieure du tube gradué.

On remplit l'appareil d'eau salée, de manière que, le bouchon étant mis en place, le liquide affleure au zéro. On fait ensuite descendre avec précaution le récipient qui contient l'échantillon, jusqu'à ce que l'eau entre en réaction. L'acétylène, en se dégageant, déplace un volume de liquide égal au sien, lequel liquide sort de l'entonnoir de verre, et, lorsque la réaction est complète, on lit sur le cylindre le volume de gaz obtenu.

Dans la pratique, on pourra tenir compte du gaz absorbé par l'eau dans les grands gazomètres, en observant que l'acétylène est beaucoup plus soluble dans l'eau pure que dans l''eau salée.

(1) La poudre de carbure ne conviendrait pas à cause de son hygroscopicité.

Sur la préparation électrolytique des hypochlorites.

Par **M. A. Sieverts**.

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, 4 janvier 1900).

Le grand intérêt industriel qu'il y a à fabriquer industriellement les hypochlorites et les liquides de blanchiment explique le grand nombre de travaux faits sur cette question, tant au point de vue technique qu'au point de vue scientifique. Les principes ci-dessous énoncés résument les résultats des recherches faites jusqu'ici sur la production des hypochlorites par électrolyse des solutions neutres de chlorures :

1° La fraction du courant électrique, utilisée pour la production d'hypochlorite, décroît constamment durant l'électrolyse, à mesure que la solution s'enrichit en hypochlorite ; cette fraction devient nulle lorsque ce sel atteint une certaine concentration maxima qui, d'après les recherches récentes de Haber et Grinberg (1) et de Muller (2), est, aux basses températures, de 0,5 à 0,6 gr. d'oxygène actif pour 100 centimètres cubes. Cette concentration une fois atteinte, il ne se forme plus que du chlorate.

2° Pour ce qui concerne l'influence de la densité du courant, les expériences d'Œttel (3) ont prouvé qu'une densité élevée est favorable au rendement. Œttel a montré aussi qu'une densité de courant élevée à la cathode diminue la réduction de l'hypochlorite formé, et, à l'anode, diminue le dégagement d'oxygène (4). On peut, en outre, déduire de ses chiffres sur la « proportion en chlore » qu'une forte densité à l'anode diminue la production de chlorate. En augmentant la densité de courant on diminue donc les causes nuisibles à un bon rendement en hypochlorite : Réduction à la cathode, dégagement d'oxygène et formation de chlorate.

3° Une élévation de température (5) provoque une réduction et une formation de chlorate plus abondantes ; elle diminue donc le rendement en hypochlorite.

4° La concentration en chlorure, tant qu'elle n'est pas moindre que 1,2 N., n'a, d'après les travaux de Muller (6), aucune influence sur la formation de l'hypochlorite, à moins que la tension nécessaire pour obtenir l'intensité de courant voulue ne soit assez élevée pour que la variation de température qui en résulte fasse sentir son influence au voisinage des électrodes.

Tous ces phénomènes concordent avec les idées théoriques développées par Foerster (7), en particulier sur l'influence de la densité du courant.

Seules, les observations de Schoop (8) sur l'électrolyse de solutions à 5 % de chlorure de calcium et à 3 % de chlorure de sodium, solutions qu'il faisait couler continuellement à travers l'électrolyseur, sont en contradiction avec ces résultats : il trouva que le rendement en hypochlorite diminuait quand il augmentait la densité du courant. Haber (9) a voulu attribuer à la grande différence des conditions expérimentales la contradiction des résultats de Foerster et de Schoop. Une preuve expérimentale n'en reste pas moins désirable. Sur la proposition de M. Foerster, j'ai fait quelques essais dans ce sens ; ils sont consignés dans la première partie de ce travail.

Une autre question importante est celle des propriétés particulières des solutions d'hypochlorite préparées par voie électrolytique ; ces solutions ont une action blanchissante beaucoup plus énergique que les solutions de chlorure de chaux de même titre chlorométrique. Foerster et Bischoff (10) ont attribué ce fait à l'existence d'acide hypochloreux libre. Ils comparent les solutions électrolysées aux solutions d'hypochlorite rendues plus actives par des traces d'acide (11); celles-ci sont en effet beaucoup plus énergiques, dans les mêmes conditions, que les solutions neutres ou alcalines. Il manquait une méthode analytique, permettant de déterminer l'acide hypochloreux libre en présence d'hypochlorite, pour vérifier expérimentalement cette hypothèse. Cela est devenu possible, grâce à la méthode publiée récemment par Jorre (12) et j'ai pu, ainsi, soumettre à l'expérience l'hypothèse de Foerster et Bischoff. On trouvera les résultats de ces recherches dans la seconde partie de ce mémoire.

I. — Influence de la densité de courant sur la formation des hypochlorites

On se servait, pour effectuer ces expériences, d'une cuve de verre de 20 centimètres de hauteur, 20 centimètres de largeur et 24 centimètres de longueur ; on y plaçait, dans le sens de la longeur, les deux électrodes maintenues à la distance de 1,8 cm. par des anneaux de verre. Une lame de platine percée de trous, d'environ 2 décimètres carrés de surface active, servait d'anode ; une lame de tôle de même surface servait de cathode. L'électrolyte, contenu dans un récipient placé au-dessus de la cuve à électrolyse, y coulait au moyen d'un siphon aboutissant, à sa partie inférieure, entre les électrodes. Le liquide, après avoir passé entre les électrodes, était évacué, au moyen d'un autre siphon, dans un flacon gradué ; ce dernier servait à mesurer la vitesse de circulation du liquide. Pour régler convenablement cette dernière, les siphons étaient munis de robinets de verre. La cuve à électrolyse contenait environ 650 centimètres cubes ; avant l'expérience on versait, dans le réservoir supérieur, un litre de la solution à étudier. On réglait la vitesse d'écoulement, de telle sorte qu'un litre traversât la cuve en 10 minutes. On versait alors la solution du réservoir inférieur dans le réservoir supérieur et ainsi de suite jusqu'à la fin de l'expérience. La cuve à électrolyse était placée dans un récipient plus grand qu'on remplissait d'eau ou de glace pour maintenir la température voulue.

(1) *Zts. anorg. Chem.*, XVI, 357. Haber. *Techn. Elektroch.*, p. 446. — (2) *Zeits. anorg. Chem.*, XXII, 35.
(3) *Zeits. für Elek.*, I, 356 et 474. — (4) *Zeits. für Elek.*, I, 478. — (5) Œttel. — *Zeits. für Elek.*, I, 478.
(6) *Zeits. anorg. Chem.*, XXII, 48. — (7) *Zeits. für Elek.*, VI, 1 et *Zeits. anorg. Chem.*, XXII, 1.
(8) *Zeits. für Elek.*, II, 209 et 227. — (9) *Zeits. anorg. Chem.*, XVI, 333. *Lehrbuch*, p. 447.
(10) *Zeits. für Elek.*, IV, 466. — (11) Cf. Lange et Landolt. — *Chem. Ind.*, 1885, p. 337-346.
(12) Une nouvelle communication paraîtra ultérieurement sur ce sujet.

Dans le circuit électrique, on mettait un rhéostat, un ampèremètre et, le plus souvent, un voltamètre à cuivre ; les dimensions de ce dernier variaient naturellement suivant l'intensité du courant On mesurait la tension aux bornes au moyen d'un voltmètre.

Quelques mots, maintenant, sur la méthode d'analyse et le calcul des résultats : Dès que l'expérience était terminée, on prélevait 10 centimètres cubes de la solution et on la titrait, d'après la méthode de Penot, avec de l'acide arsénieux normal-décime. Le résultat était calculé en oxygène à l'état d'hypochlorite (1 centimètre cube = 0,0008 gr. O^2)· Pour déterminer l'oxygène actif total on se servait de la méthode de Hempel et Fogh [1], récemment décrite par Foerster et Jorre [2]. De ces deux données on déduisait la quantité d'oxygène à l'état de chlorate. Pour permettre de comparer facilement les résultats, on calculait, à partir des analyses, les facteurs suivants :

1° La concentration, exprimée en grammes par 100 centimètres cubes ;

2° La quantité totale, en grammes ;

3° Le rendement en courant, c'est-à-dire la quantité totale produite exprimée en $^0/_0$ de la quantité que devait produire théoriquement le courant employé.

Il fallait choisir les conditions des essais comparatifs, de façon à bien mettre en évidence l'influence de la densité du courant. L'appareil lui-même, le volume de liquide employé, la concentration en chlorure, la température et la vitesse de circulation de la solution étaient toujours à peu près identiques. La tension aux bornes du bain variait naturellement avec la densité du courant. On réglait la durée de l'expérience de façon à employer toujours la même quantité de courant ; Œttel a déjà, dans ses expériences, employé ce mode opératoire. L'expérience montre qu'il est nécessaire ; la concentration et le rendement en hypochlorite varient, en effet, beaucoup quand on change la quantité d'électricité employée ; j'en donnerai quelques exemples dans la suite [3].

J'ai consigné mes résultats expérimentaux dans les deux tableaux ci-dessous ; dans une première série d'essais j'ai étudié, comme Œttel, une solution de KCl, dans une seconde, comme Schoop, une solution à 5 $^0/_0$ de $CaCl^2$. Pour le premier tableau, on a calculé les quantités du courant en multipliant l'intensité du courant par la durée de l'expérience ; pour le second, on les a mesurées au moyen d'un voltamètre à cuivre.

TABLEAU I

Electrolyte : solution de KCl

Numéro de l'expérience	$^0/_0$ de sel en solution	Densité de courant ampères cent. carré	Durée de l'expérience (minutes)	Quantité d'électricité (amp.-heure)	Tension volts	Température	Oxygène actif dans 100 c. cubes à l'état de		Rendement du courant en		Rendement total du courant
							hypochlorite	chlorate	hypochlorite	chlorate	
1	18	0,005	120	2,1	2,6	14°	0,0165	0,00281	43,2	7.4	50,6
2	18	0,01	60	2,1	2,7	16°-18°	0,0221	0,001	57,8	2,6	60,4
3	18	0,02	30	2,1	3,0	14°-15°	0,0276	0,0016	72,3	4,2	76,5
4	3	0,01	60	2,1	3,6	15°-16°	0,0156	0,0028	40,9	7,3	48,2
5	3	0,02	30	2,1	4,6	19°	0,0178	0,0042	46,5	10,9	57,4

Remarque : Dans les essais 4 et 5 la concentration en chlorure (0,4N) ne se rencontre jamais pratiquement.

On s'explique que, pour une si faible concentration des ions $\overline{Cl}$, la décharge des ions $\overline{OH}$ prenne d'assez fortes proportions et que, dans ce cas, la formation du chlorate soit due à une réaction primaire. C'est à ce fait qu'il faut attribuer le faible rendement en hypochlorite et la production de chlorate assez importante, augmentant avec la densité de courant.

TABLEAU II

Electrolyte : solution de $CaCl^2$

6	5	0,005	111	1,956	2,6	14°-16°	0,0186	0,0012	49,5	3,4	52,9
7	5	D_K 0,0071 / D_A 0,005	111	1,918	2,6-2,7	16°-17°	0,0179	0,00071	51,0	2,0	53,0
8	5	0,02	32	2,21	4,1-4,9	22°	0,0285	0,0025	71,4	6,2	77,6
9	5	0,02	30	env. 2,05	4,1-4,75	18°	0,0251	0,0015	env. 68,0	env. 4,0	env. 72,0

Remarque : Dans l'expérience 7 on avait réduit des 2/3 la surface de la cathode en en coupant les angles, et augmenté ainsi 1 $^1/_2$ fois la densité de courant à la cathode. Durant les expériences 8 et 9 la solution sentait fortement le chlore (et l'acide hypochloreux). Dans tous les cas il se séparait de l'hydrate de calcium qui recouvrait la cathode et tombait, en partie, au fond de la cuve.

Comme on le voit, les deux séries d'expériences donnent des résultats concordants ; le rendement en hypochlorite croît en même temps que la densité de courant. Les électrolytes en mouvement se comportent exactement comme les électrolytes étudiés par Œttel ; de même, la solution qu'avait employée Schoop ne présente aucune anomalie. Ces résultats permettent aussi d'expliquer les pertes, assez importantes, en énergie. Elles ne proviennent pas, en tous cas, de la formation de chlorate ; les valeurs

(1) Fogh. — *Diss.* (Dresde, 1889), p. 23. — (2) *Journ. für prakt. Chem.*, 1899, p. 59.

(3) Beebe (*The Wisconsin Engineer*, 1, 574 ; v. aussi *Eclairage Electrique*, xiv, 73) semble ne pas avoir tenu compte de l'influence de ce facteur ; peut-être est-ce à cela qu'il faut attribuer les résultats très divergents qu'il a obtenus sur l'influence de la densité de courant.

pour l'oxygène à l'état de chlorate sont partout très faibles. Elles ne doivent pas, non plus, être attribuées à un dégagement d'oxygène gazeux, comme cela résulte des travaux de Müller (1) ; il n'y a que les 4 % environ du travail du courant employés, dans cette période de l'électrolyse, à produire de l'oxygène. Il résulte de cet ensemble de faits que la réduction cathodique de l'hypochlorite formé est, au début de l'électrolyse, la principale cause de perte en travail.

Pour mettre en évidence l'influence de la quantité d'électricité employée, j'ai poursuivi l'expérience n° 2 pendant deux heures. La concentration en oxygène à l'état d'hypochlorite passa de 0,0221 gr. à 0,0440 gr. dans 100 centimètres cubes, le rendement en hypochlorite de 57,8 % à 34,9 %, celui en chlorate de 2,6 à 6,5 %.

Il résulte d'observations, faites au cours des électrolyses 6 et 7, que l'influence de ce facteur peut être très importante, même pour des concentrations en hypochlorite très faibles, avant que la production de chlorate ait pris quelque importance. Pendant les deux expériences que nous citons, on prit à diverses reprises des échantillons du liquide pour les titrer à l'acide arsénieux. On mesurait approximativement les quantités d'électricité d'après le temps écoulé depuis le début de l'expérience. Le tableau suivant résume ces observaiions :

TABLEAU III

ÉLECTROLYTE : SOLUTION A 5 % DE $CaCl^2$

Numéro de l'expérience	Durée de l'expérience jusqu'à la prise d'échantillon	Quantité d'électricité (amp.-heure)	Oxygène à l'état d'hypochlorite		Rendement du courant en	
			dans 100 c. cubes	total	hypochlorite	chlorate
6 a	30 min.	0,529	0,0067	0,1109	70,4	
b	66 »	1,163	0,0136	0,2227	64,3	
c	111 »	1,956	0,0186	0,2884	49,5	3,4
7 a	29 »	0,501	0,0069	0,1104	73,9	
b	64 »	1,106	0,0129	0,2113	64,1	
c	111 »	1,918	8,0179	0,2917	51,0	2,0

Si l'on avait calculé les rendements, comme Beebe l'a probablement fait, pour des temps égaux d'électrolyse, on aurait trouvé, ainsi que cela ressort de la comparaison des expériences 6*a*, 7*a* et 8, qu'en passant de la densité de courant 0,005 à la densité 0,02 amp. cent. carré, on n'influe pour ainsi dire pas sur le rendement ; on voit, en comparant les expériences 6 et 7, qu'on l'augmente pourtant de 20 %, quand on compare les résultats suivant le mode que j'indique.

L'appareil que j'ai employé différait notablement de celui de Schoop. Les proportions, le mode de circulation des liquides et les électrodes étaient différents. Il était donc nécessaire d'établir si ses résultats ne provenaient pas des conditions expérimentales qu'il avait choisies. J'ai donc essayé d'établir un appareil analogue au sien, d'après la description qu'il en a donnée (2) et à laquelle je renvoie le lecteur.

Je n'ai pas employé, comme Schoop, des électrodes formées d'une feuille de platine iridié soudée sur une lame de plomb mais une simple feuille de platine épaisse de 0,05 mm., serrée entre deux plaques de cuivre dans le tube en U. On réglait la vitesse de circulation de l'électrolyte au moyen d'un flacon de Mariotte ; on mesurait les quantités de courant avec un voltamètre à cuivre, l'intensité avec un ampèremètre au millième et la tension avec un voltmètre. On employait les méthodes analytiques déjà décrites. Dans les expériences 10 et 12, la vitesse de circulation était telle qu'un litre de la solution passait eu une heure, à travers l'électrolyseur ; de cette façon son contenu se renouvelait toutes les deux minutes environ (comme dans les expériences de Schoop). On a doublé cette vitesse, dans l'expérience 13, en diminuant de moitié la durée de l'électrolyse. Le volume total de la solution était d'un litre, de sorte qu'une fois électrolysée elle ne repassait plus dans la cuve.

On trouvera dans le tableau IV le résultat de mes expériences, et dans le tableau IV*a*, à titre de comparaison, celles de Schoop, empruntées à son mémoire.

TABLEAU IV

ÉLECTROLYTE : SOLUTION A 5 % DE $CaCl^2$

Numéro de l'expérience	Densité de courant ampères cent. carré	Durée de l'expérience	Quantité d'électricité (amp.-heure)	Intensité (ampères)	Tension volts)	Température	Oxygène actif dans 100 c. cubes à l'état de		Rendement du courant en		Rendement total
							hypochlorite	chlorate	hypochlorite	chlorate	
10	0,0054	60 min.	0,1795	0,18	3,1	20°,5	0,00205	—	38,32	—	38,32
11	0,0054	60 »	0,1806	0,18	3,1-3,2	22°	0,0027	0,00007	49,51	1,32	50,83
12	0,015	55 »	0,4834	0,48-0,5	3,5-3,7	23°	0,0086	0,00142	59,97	9,86	69,83
13	0,030	34,5 »	0,5229	0,94-0,96	4,1-4,2	21°	0,01	0,0003	66,75	2,31	69,06

Expérience 11 : faible odeur de chlore.
Expériences 12 et 13 : forte odeur de chlore jusqu'à la fin de la réaction.
On a toujours observé une séparation de chaux.
Expérience 10 : on a employé des électrodes neuves.

(1) *Zeits. anorg. Chemie*, XXII, 35. — (2) *Zeits. für Elek.*, II, 212.

TABLEAU IV*a*

ELECTROLYTE : SOLUTION A 5 % DE $CaCl^2$

Numéro de l'expérience	Densité de courant	Durée de l'expérience	Quantité d'électricité (amp.-heure)	Intensité (ampères)	Tension (volts)	Oxygène à l'état d'hypochlorite dans 100 c. cubes	Rendement du courant en hypochlorite
A	0 0042	60 min.	0,1273	0,135-0,124	2,76-2,94	0,00312	82,3
B	0 007	45 »	0,1645	0,235-0,219	2,8 -3,13	0,00354	72,2
C	0 015	60 »	0,4742	0,566-0,456	3,2 -3,67	0,0068	48,1

On n'a pas observé de dégagement de chlore. Durant l'expérience C, dégagement de gaz à l'anode (oxygène ?). On a toujours observé une séparation de chaux à la cathode.

Schoop avait déjà remarqué que le rendement du courant diminue quand on se sert d'électrodes neuves. En tous cas les résultats que j'ai obtenus s'écartent beaucoup des siens. D'après ses données, je devais m'attendre à un rendement de 70-80 % dans l'expérience 11 et de 48 % dans l'expérience 12. Au lieu de cela, j'ai obtenu 49 % et 59 % ; l'influence de la densité de courant se fait bien sentir dans le sens indiqué, mais en contradiction avec les expériences de Schoop. Je ne puis donner la cause de cette surprenante divergence ; je ne pense pas qu'il faille l'attribuer à la faible différence des électrodes. On peut en trouver, peut-être, la cause dans une différence de composition de l'électrolyte ; en effet, dans les expériences de Schoop, il ne se dégageait pas de chlore. J'ai employé, pour préparer mes solutions, du chlorure de calcium cristallisé ($CaCl^2 + 6H^2O$), Schoop s'est peut-être servi d'un sel impur ou alcalin.

Dans les expérieures 10 à 12 j'ai rapporté les rendements à des électrolyses d'égale durée, suivant la méthode de Schoop ; cette méthode n'est pas rationnelle s'il s'agit d'étudier l'influence de la densité du courant. Schoop maintenait le liquide le même temps dans l'électrolyse, en opérant avec une densité de 0,12 ou de 0,56 ampère. Un même volume de liquide est ainsi traversé par des quantités d'électricité très différentes et la concentration en hypochlorite croît très inégalement dans les deux cas (0,0031 gr. et 0,0068 gr. d'oxygène à l'état d'hypochlorite par 100 centimètres cubes). Or, comme l'hypochlorite est relativement plus réduit aux fortes concentrations, les conditions de rendement étaient défavorables, dans le cas donné, quand on employait de fortes intensités de courant ; celles-ci correspondaient aux fortes densités, qui ainsi, dans une certaine mesure, paraissaient diminuer le rendement.

On obtient des résultats plus comparables en faisant agir des quantités égales d'électricité sur un même volume de solution, en augmentant, par conséquent, dans le même rapport que l'intensité du courant, la vitesse de circulation de l'électrolyte. C'est ce qui a été fait pour les expériences 12 et 13. Il est vrai que, de cette façon, on augmente aussi la vitesse de mélange des liquides entre l'anode et la cathode ; il n'est donc pas possible d'effectuer des essais rigoureusement comparables.

Il semble que le mieux, pour ces sortes de recherches, est d'électrolyser, avec des quantités toujours égales d'électricité et une même vitesse de circulation, et, en outre, de faire passer plusieurs fois le liquide dans la cuve, et cela d'autant plus souvent que l'expérience est plus longue, c'est-à-dire que l'intensité du courant est plus faible. Cela revient à soumettre le liquide plus longtemps à l'action du courant quand l'intensité est faible que lorsqu'elle est forte.

C'est de cette façon qu'ont été effectuées les expériences 1 à 9 ; c'est ce qui les rend probantes pour l'influence de la densité de courant sur la formation des hypochlorites par électrolyse des solutions neutres des chlorures alcalins. Elles montrent que, conformément à la théorie, même lorsque l'on établit une circulation des liquides, le rendement en hypochlorite augmente en même temps que la densité de courant.

II

Comme je l'ai déjà dit, le but principal de ces recherches était de déterminer la teneur en acide hypochloreux libre des solutions d'hypochlorite préparées par voie électrolytique. Il fallait cependant effectuer les expériences, de telle sorte qu'elles fussent aussi comparables aux essais sur l'électrolyse des chlorures en solution neutre. On électrolysait, dans ce but, des solutions équivalentes de NaCl, KCl, $CaCl^2$ et $MgCl^2$, dans des conditions aussi identiques que possible, avec la même densité et la même quantité de courant. Comme type, on prit une solution qui contenait 10 grammes de NaCl pur dans 100 centimètres cubes (1). On choisit une densité de courant un peu élevée (8 à 10 amp.-dm^2.) correspondant à une intensité de courant de 16 à 18 ampères. La quantité d'électricité employée était d'environ 10 ampères-heure, car j'avais établi (Essai 15), qu'en employant de plus grandes quantités d'électricité dans l'électrolyse d'une solution de sel marin, le rendement en hypochlorite descend au-dessous des 50 % du rendement théorique.

Les essais furent effectués avec l'appareil déjà décrit. Comme cathode on employait, dans la plupart des cas, un treillis de fils de fer de 2 décimètres carrés de surface. Comme l'oxyde de fer, notamment dans l'électrolyse de KCl et de NaCl, souillait fortement les solutions, on essaya de remplacer le fer par le nickel. Mais ce métal, comme Œttel l'a déjà remarqué (2), est fortement attaqué dans ces conditions, et la solution d'hypochlorite se décompose rapidement au contact de l'oxyde de nickel formé.

(1) On emploie une solution semblable dans l'appareil de Kellner.
(2) *Zeits. für Elek.*, V, p. 3.

J'en suis donc revenu au fer, d'autant que j'ai pu m'assurer par des essais comparatifs que l'oxyde de fer, même après un long contact, n'exerce, pour ainsi dire, aucune action sur les solutions d'hypochlorite. C'est aussi pour cette raison que j'ai, le plus souvent, négligé de filtrer les solutions quand je voulais les conserver ; pour les essais de blanchiment, il est cependant préférable de le faire, la fin de la réaction étant plus nette quand la solution est claire. Je me suis convaincu, en tous cas, que le fer n'est pas un métal bien utilisable pour les cathodes ; j'ai dû cependant m'en contenter, n'ayant pas à ma disposition une toile de platine de dimensions voulues. Je n'ai rien à ajouter, pour ce qui concerne la marche de l'électrolyse, à ce que j'ai dit dans le premier chapitre de ce mémoire ; les dimensions du voltamètre à cuivre étaient plus grandes à cause de la plus grande intensité de courant. L'électrolyte était refroidi par un courant d'eau glacée, de sorte que sa température, même à la fin de l'expérience, ne dépassait pas celle de la chambre. Les premières analyses et les essais de blanchiment étaient effectués aussitôt que possible après la fin de l'électrolyse.

On déterminait la teneur en acide hypochloreux libre d'après la méthode de Jorre : Quand on fait couler goutte à goutte une solution d'hypochlorite et d'acide hypochloreux libre dans une solution fortement agitée et parfaitement neutre de peroxyde d'hydrogène, il se produit les réactions suivantes :

$$(1) \qquad MOCl + H^2O^2 = MCl + H^2O + O^2$$

$$(2) \qquad HOCl + H^2O^2 = HCl + H^2O + O^2$$

La quantité d'acide chlorhydrique produit mesure donc directement la quantité d'acide hypochloreux libre ; une molécule d'HCl correspond à une molécule de HOCl libre ou à deux équivalents d'oxygène actif. Si l'on titre l'acide chlorhydrique produit avec de la soude normale-décime, 1 centimètre cube de soude correspond à 0,0016 gr. d'oxygène actif existant dans la solution à l'état de HOCl libre. Pour qu'on obtienne des résultats exacts, il faut que la solution ne contienne pas de chlore ; ce corps réagit, en effet, comme l'acide hypochloreux :

$$(3) \qquad Cl^2 + 3\,H^2O^2 = 2\,HCl + 2\,H^2O + 2\,O^2$$

Il faut donc, préalablement, chasser le chlore en faisant passer un courant d'air à travers la solution.

Pour déterminer le degré de stabilité des solutions d'hypochlorite obtenues par électrolyse, j'en ai exposé une certaine quantité à la lumière diffuse, dans un flacon d'Erlenmeyer fermé, et je l'ai titrée à intervalles de temps déterminés. Pour mesurer le pouvoir décolorant, j'ai suivi le procédé de Lunge (1); il consiste à découper, en bandes égales, du coton teint au rouge turc et à plonger une bande dans la solution à examiner. On appelle durée de blanchiment le temps que met la couleur rouge à disparaître. Le blanchiment se faisait en ballon fermé et à la lumière du jour.

On trouvera dans le tableau V le résultat de mes essais ; on comprendra facilement, en se reportant à la première partie de ce mémoire. le mode de calcul.

On doit remarquer ce qui suit au sujet de la marche de l'électrolyse :

Les solutions de NaCl et de KCl ne dégageaient pas de chlore durant l'électrolyse ; le rendement du courant en hypochlorite était relativement faible, bien que la formation de chlorate ne fût pas très avancée ; ici aussi, comme dans les essais précédents, c'est à la réduction à la cathode qu'on doit attribuer principalement ce mauvais rendement.

La solution de $CaCl^2$ se comportait d'une façon beaucoup plus avantageuse, comme l'ont déjà montré Fœrster et Bischoff (2) et Œttel (3) ; dans ce cas, l'enduit de chaux, qui se forme à la cathode, diminue considérablement la réduction. Durant l'électrolyse on sentait l'odeur du chlore et de l'acide hypochloreux ; la lame de tôle servant de cathode (l'emploi d'une toile métallique aurait nécessité une trop haute tension), était, à la fin de l'expérience, complètement recouverte d'un enduit de chaux et la solution contenait de la chaux et de l'oxyde de fer.

Je ne considérerai pas ici la solution de chlorure de magnésium, son étude présente des difficultés spéciales sur lesquelles je reviendrai plus tard.

En comparant les autres solutions entre elles, on ne peut que confirmer complètement l'hypothèse de Fœrster et Bischoff, d'après laquelle il faut attribuer le pouvoir décolorant élevé des solutions d'hypochlorite, préparées par voie électrolytique, à leur teneur en acide hypochloreux libre.

Tandis que le blanchiment ne s'effectuait qu'au bout de quelques heures avec les solutions neutres ou faiblement alcalines d'hypochlorite de sodium ou de potassium, le même effet était obtenu après quelques minutes avec la solution électrolysée de chlorure de calcium de même valeur chlorométrique. L'analyse montrait qu'elle contenait 50 % de son oxygène actif à l'état d'acide hypochloreux libre. J'ai trouvé presque le même rapport (54 %) dans une détermination de l'acide hypochloreux libre, dans l'expérience n° 8, avec des conditions tout à fait différentes ; je ne saurais dire, cependant, s'il y a là plus qu'une concordance accidentelle.

J'ai établi, par des expériences spéciales, que les solutions étudiées ne contenaient pas, ou presque pas, de chlore libre : après avoir fait passer, durant 20 minutes, un courant d'air privé d'acide carbonique à travers la solution, on la retitrait à l'acide arsénieux ; elle avait alors perdu à peine 1 % de son titre chlorométrique initial. Je citerai encore le fait qu'une solution filtrée et faiblement alcaline de chlorure de chaux contenant 0,08 gr. d'oxygène à l'état d'hypochlorite, ne blanchissait pas, en 5 heures, une bande de coton.

---

(1) *Chem. Ind.*, 1885, 345.
(2) *Zeits. für Elek.*, IV, 464.
(3) *Zeits. für Elek.*, V, 1. V. aussi Muller, *Zeits. für. anorg. Chemie*, XXII, 57 et suiv.

TABLEAU V

Nos de l'expérience	Composition de la solution initiale	Intensité (ampères) Tension (volts)	Quantité d'électricité ampères — heure	Oxygène à l'état de chlorate (grammes dans 100 centimètres cubes)	Rendement en chlorate	Oxygène à l'état d'hypochlorite (grammes dans 100 cent. cubes)	Rendement en hypochlorite	Rapport de l'oxygène à l'état de HOCl à l'oxygène à l'état d'hypochlorite	Durée de blanchiment	°/o de l'oxygène initial à l'état d'hypochlorite restant encore en solution au bout de 24 heures
14	10 gr. NaCl dans 100 cent. cubes	16,5 — 17,2 5,6 — 5,4	8,489	0,0127	8,31	0,0792	51,66	La solution était alcaline $\frac{N}{300}$	5 h. $\frac{1}{2}$	98
15		21 — 22 5,9 — 5,6	21,78	0,0585	14,88	0,1267	32,21	alcaline $\frac{N}{550}$	3 h. $\frac{1}{4}$	98
16	12,7 gr. KCl dans 100 cent. cubes	18 — 18,5 5 — 4,6	9,88	0,01	5,7	0,0792	44,38	neutre	4 h.	98
17	9,5 gr. $CaCl^2$ (18,7 gr. $CaCl^2$ + + $6H^2O$) dans 100 cent. cubes	17,5 — 16,5 5,95 — 6,3	10,38	0,0240	12,80	0,1376	73,39	49,3 °/o	15'	au bout de 21 heures 45 °/o
18		21 — 17,4 6,2 — 7,1	10,24	0,0223	12,06	0,1333	72,10	51,5 °/o	12'	au bout de 28 heures 43 °/o
19	8,14 gr. $MgCl^2$ (17,4 gr. $MgCl^2$ + $6H^2O$) dans 100 cent. cubes	19,4 — 19,6 6,5 — 6,2	10,10	Rendement total en chlorate, hypochlorite et chlore libre dissous : environ 80 °/o				La solution contenait du chlore libre	17'	—
20	3,48 gr. ($MgCl^2$ + $6H^2O$) + 8 gr. NaCl dans 100 cent. cubes	16,5 5,5	9,02	0,0368	22,61	0,1012	62,12	94,9 °/o	10'	90

Quant à la stabilité des solutions obtenues, le tableau suivant peut en donner une idée :

TABLEAU VI

Solution électrolysée	Teneur en oxygène à l'état d'hypochlorite (centig. dans 100 cent. cubes)			
	Initiale	Après 2 jours	Après 4 jours	Après 8 jours
NaCl (Expérience 15)	12,7	12,3	11,9	11,6
NaCl (Expérience 14)	7,9	7,2	7,1	6,8
KCl (Expérience 16)	7,9	7,7	—	—
$CaCl^2$ (Expérience 17)	13,8	5,1	3,8	—
$CaCl^2$ (Expérience 18)	13.3	5,4	—	—
$CaCl^2$ (Expérience 18) diluée . . .	7,9	4,7	—	—

Comme on pouvait s'y attendre, les solutions, faiblement alcalines, d'hypochlorite de soude et de potasse ont été les plus stables. L'oxygène actif total diminuait aussi un peu, en même temps que l'oxygène, à l'état d'hypochlorite et la basicité de la solution, indépendamment de l'influence de l'acide carbonique de l'air, devenait aussi moins accentuée.

La solution de $CaCl^2$ contenait, après électrolyse (outre du chlorate), du chlorure, de l'hypochlorite

et de l'acide hypochloreux libre. D'après les recherches de Fœrster et Jorre (1), on peut facilement prévoir les réactions qui doivent se produire entre ces corps.

Le chlorure et l'hypochlorite s'oxyderont en chlorate sous l'influence de l'acide hypochloreux :

(4) $$MCl + 3HOCl = MClO^3 + 3HCl$$

(5) $$MClO + 2HOCl = MClO^3 + 2HCl$$

L'acide chlorhydrique produit met en liberté une nouvelle quantité d'acide hypochloreux.

(6) $$MClO + HCl = HClO + MCl$$

Ce processus régénère la quantité d'acide employée dans la formation de chlorate, de telle sorte qu'elle doit demeurer constante tant qu'il reste de l'hypochlorite.

Lorsque tout l'hypochlorite est détruit, il se forme du chlore libre.

(7) $$HCl + HOCl = H^2O + Cl^2.$$

Comme cet acide chlorhydrique correspond à la formation de chlorate à partir d'une molécule d'acide hypochloreux, il en résulte que pour chaque molécule de chlore qui disparaît, il se produit un équivalent de chlore. Ce chlore reste, en grande partie, en solution, mais se dégage peu à peu. En suivant, par l'analyse volumétrique, ces phénomènes, on doit arriver aux résultats suivants :

S'il se produit une perte en oxygène actif total, c'est que la solution perd du chlore.

Quant à la diminution en hypochlorite, on doit la reporter, en première ligne, à la formation de chlorate.

La quantité d'acide chlorhydrique produite dans la réaction avec l'eau oxygénée ne doit diminuer que dans la proportion où il se dégage du chlore gazeux ; au commencement, en effet, la quantité d'acide hypochloreux libre reste constante, et ensuite, pour chaque molécule HOCl qui disparaît, il se forme une molécule de chlore libre. Or, d'après l'équation (3), un équivalent de chlore fournit la même quantité d'acide chlorhydrique qu'une molécule d'acide hypochloreux.

Or j'ai titré, à divers intervalles de temps, les solutions obtenues dans les expériences 17 et 18, afin d'y déterminer les quantités d'oxygène actif total, d'oxygène à l'état d'hypochlorite et d'acide hypochloreux libre (ou le total $HOCl + Cl^2$). Les deux séries d'essais donnèrent des résultats analogues.

La quantité de soude, nécessaire pour neutraliser l'acide hypochloreux et le chlore libre décroît très peu dans l'espace de six jours (de 4,1 à 2,7 cm³) ; il en est de même pour l'hyposulfite qui servait à titrer l'oxygène actif total (de 20,2 à 18,5 cm³ en six jours). Il y a donc un perte faible en oxygène total et en acide hypochloreux libre (ou $HOCl + Cl^2$). Ces deux pertes marchent, en outre, d'une façon parallèle ; on peut facilement les expliquer par un dégagement de chlore gazeux. La quantité d'acide arsénieux, servant à titrer l'hypochlorite, décroît rapidement pendant le premier jour (de 16,6 à 6,8 cm³), puis ensuite plus lentement (3,8 cm³ au bout de six jours) ; c'est que la production de chlorate, d'abord très rapide, se ralentit ensuite. En tous cas, ce phénomène est lié intimement avec la disparition de l'hypochlorite.

On peut, enfin, déterminer les quantités de chlore et d'acide hypochloreux libres restant en solution. Après six jours on fit passer, pendant 20 minutes, un violent courant d'air à travers le liquide. Il perdit ainsi son odeur de chlore et ne présentait plus que l'odeur plus fade d'acide hypochloreux.

Avant qu'on fasse passer le courant d'air, 10 cm³ de la solution équivalaient à 3,63 cm³ d'acide arsénieux normal-décime ; après, à 2,3 cm³. Des 3,63 cm³, 2,3 cm³ avaient donc été oxydés par l'acide hypochloreux et 1,3 par le chlore libre. En traitant par l'eau oxygénée 10 cm³ de la solution encore chlorée, la quantité de soude normale-décime nécessaire pour neutraliser l'acide chlorhydrique formé, devait être de

$$\left(\frac{2,3}{2} + 1,33\right) = 2,48 \text{ cm}^3.$$

L'expérience directe fournit 2,54 cm³.

Il nous reste encore à traiter le cas très important du chlorure de magnésium. Comme Fogh (2) l'avait déjà observé, il se dégage beaucoup de chlore durant l'électrolyse de ce sel. La cathode (une toile métallique), était recouverte d'un enduit d'hydrate de magnésium ; la solution était limpide. D'après un calcul approximatif, le rendement du courant en produit dissous fut les 80 % de la quantité théorique, soit 48 % en chlorate et 32 % en oxygène à l'état d'hypochlorite et en chlore. On dirigea un courant à travers le liquide pour chasser le chlore ; au bout de 20 minutes il s'en dégageait toujours abondamment, provenant de la décomposition de l'acide hypochloreux libre, suivant la réaction exprimée par l'équation (7). Je me propose, en conséquence, d'étudier de plus près la solution de chlorure magnésien, à la lumière des expériences faites sur les autres chlorures. Je signalerai simplement qu'au bout de six jours, la solution contenait encore du chlore libre qu'on pouvait facilement en dégager. La solution résiduelle contenait de l'acide chlorhydrique libre. L'expérience 20 fournit un résultat très surprenant. L'électrolyte contenait 8 grammes NaCl et la quantité de $MgCl^2$ correspondant à 2 grammes NaCl. On obtint ainsi une solution fortement décolorante, dans laquelle les 95 % de l'oxygène à l'état d'hypochlorite se trouvaient sous forme d'acide hypochloreux libre.

Je n'ai pas étudié ce fait remarquable de plus près. Peut-être une étude approfondie contribuerait-elle à jeter de la lumière sur la façon particulière dont se comportent les solutions décolorantes de M. Hermite. Il faudrait, pour cela, effectuer une longue série d'expériences, qui dépasserait le cadre de ce travail.

(1) *Journ. f. pr. Chemie.* N. F. **59**, 84. — (2) *Diss.* (Dresde, 1889), p. 15.

VARIA

L'Incombustibilité et la Conservation du Bois.

Par **M. Sherard Cowper-Coles.**

(*The Journ. of the Soc. of Chem. Industry*, XVIII, p. 1086.)

Depuis longtemps les ingénieurs et les inventeurs se sont préoccupés de la question de l'incombustibilité du bois, et ce n'est que depuis quelques années qu'on a trouvé des méthodes pratiques. Actuellement, on peut rendre le bois suffisamment incombustible pour résister à la température d'une flamme Bunsen, laquelle, d'après les dernières expériences, s'élève à 1820° C.

Il est essentiel que le traitement pour la résistance au feu puisse pénétrer jusqu'au cœur du bois, de manière à le rendre incombustible aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur. En débarrassant le bois des éléments combustibles que renferment les cellules, et en leur substituant la matière ignifuge, il faut éviter de rompre leur scructure, ce qui pourrait diminuer la valeur du bois. On doit prendre des soins spéciaux pour préparer le frêne, parce que ses cellules s'affaissent très rapidement. Cela provient probablement de ce que le frêne a un aubier très large, propriété qui lui est particulière. D'après le Prof. H. Marshall Ward, l'aubier contient environ quarante anneaux, et il n'y a aucune différence entre les premières couches formées et les dernières, ou couches externes.

La meilleure condition du bois avant le traitement. — Avant de commencer le traitement du bois, il est important de savoir s'il a été taillé en hiver ou en été. On sait que le bois coupé en été a une valeur moindre que lorsqu'il a été abattu en hiver. Le bois abattu pendant la période de repos, c'est-à-dire, d'octobre à avril, contient dans ses cellules de nombreux grains d'amidon qu'on ne trouve pas dans le bois abattu en été. Grâce à cette présence de l'amidon, le bois est dur et imperméable, parce que l'amidon bouche ses pores. C'est pourquoi, dans la fabrication des douves de tonneaux, on emploie exclusivement du bois coupé en hiver, car avec le bois coupé en été, le contenu des fûts est sujet à s'évaporer par infiltration à travers les pores. L'amidon contenu dans le bois d'hiver se colore en violet par l'iode. Par conséquent, si le bois à examiner est imprégné d'une solution iodurée, et si la surface paraît jaune, on peut affirmer avec certitude que l'arbre a été abattu en été. Les lignes jaune clair indiquent les parties humides, tandis que les cellules, les tissus et les fibres de bois prennent simplement une couleur jaune. Pour le bois d'hiver, les lignes amylacées forme des bandes plus sombres, d'un noir d'encre, sur le fond jaune.

Dans la plupart des cas, l'aubier est inutile pour les constructions à air libre, mais on peut le rendre plus utilisable par injection de certains produits chimiques qui empêchent la fermentation albumineuse et la croissance de végétations parasites. Plusieurs essais faits par Drude tendent à prouver que le passage du bois à la vapeur, avant qu'il soit imprégné de solutions, tend à amoindrir son pouvoir d'absorption ; il faudrait donc qu'il fût aussi sec que possible. D'après mes propres expériences, il est, au contraire, presque impossible de faire pénétrer la solution ignifuge si le bois n'a pas été préalablement passé à la vapeur — pour les bois tendres, pendant 4 heures, et pour les bois durs, pendant deux ou trois jours.

Simpson a trouvé que le chêne, après avoir été exposé longtemps à l'action de la vapeur à haute température, est très facile à travailler et à fendre. Les bois tendres, tels que le sapin, le pin, le frêne, et autres analogues, peuvent être décolorés dans les mêmes conditions, tandis que le teck, l'acajou, et le pitchpin peuvent supporter plus longtemps la vapeur sans se dégrader.

L'espace de temps nécessaire pour imprégner différents bois varie considérablement, ce qu'on peut d'ailleurs comprendre de suite en examinant leur structure.

Les cellules médullaires transmettent sans aucun doute la solution imprégnante, du moins à un certain degré, car, dans les tonneaux de chêne, on a trouvé qu'il était nécessaire que les cellules médullaires ne fussent pas dirigées de la face intérieure de la douve à celle de l'extérieur, sans quoi les tonneaux laisseraient échapper du liquide. On a estimé que le bois vert, lorsqu'il est abattu, contient environ 45 $^0/_0$ de son poids en humidité, et, dans les forêts d'Europe centrale, le bois coupé en hiver contient environ 40 $^0/_0$ d'eau jusqu'à la fin de l'hiver suivant. Si on le garde pendant plusieurs années dans un endroit sec, il retient encore de 15 à 20 $^0/_0$ d'eau. Le bois, qui a été complètement desséché dans les conditions ordinaires d'exposition, absorbe environ 5 $^0/_0$ d'eau dans les trois premiers jours, et l'absorption continue jusqu'à ce qu'elle atteigne de 14 à 15 $^0/_0$.

L'eau absorbée par hygroscopie représente, d'après le Prof. H. Marshall Ward, 50 à 90 $^0/_0$ du volume des substances solides du bois, selon les espèces et les circonstances.

La plus grande partie de l'eau du bois vert s'évapore à la chaleur de l'été (25° à 30° C.), c'est l'eau de la « Sève », qui est retenue par attraction capillaire dans les cellules du bois ; le reste est de l'eau d'imprégnation, qui est contenue dans les cloisons des cellules et qu'on n'élimine qu'en chauffant le bois à une température supérieure à celle de l'eau bouillante pendant plusieurs heures. Soumis à la vapeur ou à la cuisson, le bois de la mauvaise saison devient rapidement utilisable, mais il perd de sa résistance.

Les analyses suivantes ont été faites par Chevandier (*Ann. Chim. Phys.* (3), 10, 129) :

	Carbone	Hydrogène	Oxygène	Azote
Hêtre	49,89	6,07	43,11	0,93
Chêne	50,64	6,03	42,05	1,28
Bouleau	50,61	6,23	42,04	1,12
Tremble	50,31	6,32	42,39	0,98
Saule	51,75	6,19	41,08	»

Bien que l'hydrogène et l'oxygène soient contenus, dans la fibre du bois, dans la même proportion où ils existent dans l'eau (1 à 8), cette proportion relative n'est pas tout à fait exacte dans différents bois, l'hydrogène s'y trouvant parfois en quantité plus grande et variable.

La composition des différents bois ne varie pas, cependant, autant qu'on pourrait le croire. Généralement, le bois séché à l'air peut être considéré comme étant composé de 20 °/₀ d'eau hygroscopique, 40 °/₀ d'oxygène et d'hydrogène dans la proportion où ils s'unissent pour former l'eau, et 40 °/₀ de charbon contenant 1 °/₀ de cendre. Chauffé à 120°-140° C, le bois perd son eau hygroscopique et devient sec. Il contient alors 50 °/₀ d'oxygène et d'hydrogène, dans les proportions où ils se combinent pour former l'eau, et 50 °/₀ de charbon contenant 5 °/₀ de cendre.

Les déterminations suivantes de la densité des différents bois ont été faites par Karmarsh. (*Chemical Technology.*, vol. I, Groves and Thorp).

Densités (*Valeurs moyennes*)

Nom du bois	Vert	Séché à l'air	Poids moyen de 1 pied cube de bois séché à l'air (en livres)
Érable	0,893	0,697	37
Bouleau	0,919	0,713	38
Hêtre rouge	0,980	0,771	41
» blanc	1,038	0,759	40
Buis	»	0,971	52
Cèdre	»	0,568	30
Ebène	»	1,259	67
Chêne	0,973	0,795	42
Frêne	0,852	0,692	37
Pin	0,920	0,467	25
Mélèze	0,809	0,565	30
Citronnier	0,794	0,581	31
Peuplier	0,857	0,487	26
Sapin	0,894	0,622	33
Orme	0,909	0,619	32

La densité moyenne de tous les bois est 1,56.

Incombustibilité. — Un bois incombustible idéal devrait avoir les qualités suivantes :

1° Son poids ne devrait pas beaucoup dépasser celui du bois non traité.
2° Sa résistance ne devrait pas diminuer par suite du traitement.
3° Il ne devrait pas corroder les métaux qui se trouvent en contact avec lui.
4° Il ne devrait pas contenir de sels solubles.
5° Il ne contiendrait aucun sel déliquescent.
6° Il ne contiendrait aucun cristal ni aucune particule dure pouvant émousser les outils.
7° Il prendrait la peinture et serait susceptible de polissage.
8° Il ne devrait subir aucune décoloration dans l'opération.

Il est douteux qu'aucun procédé actuellement en usage possède toutes ces qualités, en laissant de côté le très important facteur du prix de revient, qui en rend quelques-uns, alors même qu'ils seraient efficaces, tout à fait impossibles au point de vue industriel.

Il y a environ cinquante ans on essaya sur le continent beaucoup de procédés pour rendre incombustibles les bois ou les tissus, et, en 1841, Payne inventa un procédé qui consistait à enfermer le bois dans un récipient en fer, à faire le vide, et à y introduire une solution de sulfate de fer. Celle-ci pénétrait dans les pores du bois, après quoi on introduisait une solution de chlorure de calcium. La double décomposition donnait du sulfate de chaux et du chlorure de fer, en sorte que les pores du bois étaient tapissés de gypse.

Procédé au zinc-gypse. — On a également essayé en Amérique un procédé au gypse-zinc. On prétendait que le gypse cristallisait dans les cellules du bois, les bouchait et empêchait ainsi la déperdition du sel de zinc.

Procédé Thilmanz. — Ce procédé consiste à injecter une solution de sulfate de zinc ou de cuivre, puis une solution de chlorure de baryum, de manière à provoquer une double décomposition chimique dans les canaux du bois, le chlorure de baryum étant transformé en sulfate insoluble, et le métal (cuivre ou zinc) passant à l'état de chlorure soluble. Le rôle du sel insoluble est d'empêcher le sel qui est soluble d'être déplacé par lavage.

Procédé Willhouse au zinc-tannin. — Dans ce procédé on injecte une solution de chlorure de zinc contenant une petite quantité de colle, puis une solution de tannin, l'effet du tannin étant de former de petites particules de cuir artificiel, insolubles dans l'eau, qu'on supposait boucher les canaux et retenir le chlorure de zinc.

Procédé Hexamer. — Le Dr Hexamer était arrivé à conclure qu'on obtient les meilleurs résnltats avec de la silice gélatineuse, précipitée dans la fibre avec du chlorure d'ammonium.

Procédé Pepper. — Le Prof. Pepper, après une série d'expériences faites avec soin, a conclu que le phosphate d'ammoniaque donnait les meilleurs résultats.

Procédé Hély. — Hély a proposé d'imprégner le bois avec une solution concentrée de bisulfite de calcium, et ensuite avec une solution de chaux caustique, de manière à former un monosulfite qui est ensuite oxydé par l'action de l'air en sulfate de calcium. Celui-ci, dit-on, deviendrait alors partie intégrante de la structure ligneuse.

Un autre procédé a été breveté pour injecter une solution de phosphate de chaux dibasique ou tribasique et de l'acide sulfureux dans le bois (d'où l'air a été chassé) à une pression de six à huit atmosphères pendant environ 2 heures. Le bois est séché dans un endroit chauffé et clos, de manière à récupérer l'acide sulfureux qui se dégage.

Procédé Boudin et Donny. — MM. Boudin et Donny ont fait un certain nombre d'expériences à l'Université de Ghent, sur différents procédés, mais ils ne sont arrivés à aucune conclusion pratique, bien qu'ils aient dit que la diminution possible de résistance, due à tous les procédés d'injection, devait être prise en considération, et que toutes les substances telles que le chlorure de calcium et autres corps déliquescents devaient être rigoureusement écartés.

Ils ont trouvé que le sulfate d'ammoniaque donne les meilleurs résultats. On dit que de bons résultats sont obtenus avec du sulfate d'ammoniaque et du sulfate de chaux, l'action de cette mixture résultant de l'incrustation des fibres et de la volatilisation du sel d'ammoniaque qui contribue à éteindre la flamme. Lorsqu'on ne peut pas employer les procédés d'injection, MM. Boudin et Donny recommandent l'application de cyanure de potassium et de peinture à l'amiante (*Workshop Receipts*, 5e série). On dit que le traitement suivant rend le bois incombustible sans altérer sac ouleur :

	Livres
Sulfate de zinc	55
Potasse	22
Alun	44
Oxyde de manganèse	22
Acide sulfurique à 60° (Twaddel)	22
Eau	54

Tous les corps solides sont versés dans une chaudière en fer, contenant l'eau à la température de 113° F. Aussitôt que les substances sont dissoutes, on verse l'acide sulfurique peu à peu jusqu'à ce que toutes les substances soient complètement saturées. On fait bouillir le bois pendant 3 heures dans cette mixture, puis on fait sécher en plein air.

Gunn, de Bristol, a pris une patente pour l'emploi de crésylate de mercure, de plomb, de cuivre, de fer, ou de zinc. 100 parties de crésol sont chauffées à une température de 80 à 100 degrés Cartier, avec 120 parties d'oxyde de l'un des métaux ci-dessus, jusqu'à ce qu'une goutte de la substance se solidifie en refroidissant.

Procédé Alberte Issel. — Issel, de Gênes, a fait patenter une composition pour rendre le bois incombustible. La composition consiste en une solution, en proportions établies, d'acide borique et d'alun de potasse, et, dans le cas de bois résineux, d'acide borique, d'acide oxalique et de carbonate de potassium.

Procédé Leboida. — Leboida a pris un brevet pour un appareil, qui renferme un injecteur, au moyen duquel le bois peut être imprégné de solutions sans qu'il soit nécessaire d'opérer à l'ébullition, ce qui, dit-il, endommage la texture du bois. L'appareil consiste en une chambre à compression et une chambre à aspiration ; celles-ci sont superposées, mais séparées par une plateforme perforée.

Procédé Gustave Dime. — Gustave Dime emploie une solution composée de 15 parties de chlorure d'ammonium et 1 de sel microscomique (?), et, dans certains cas, il y ajoute 1 partie de borate de sodium ou de potassium.

Procédé de Simpson. — Une compagnie est actuellement lancée, en Amérique et en Angleterre, dans la préparation du bois incombustible destiné à la construction des boiseries de navires de guerre et d'autres travaux.

On a construit récemment à Wandsworth Bridge, Fulham, une usine montée pour traiter de grandes quantités de matériaux par le procédé américain.

Le bois à traiter est placé dans des cylindres, où l'on commence par éliminer les constituants volatils et fermentescibles. Une solution ignifuge, composée principalement de phosphate d'ammonium, est alors introduite sous une pression de 200 livres par pouce carré. Cette opération dure environ 4 heures. Le bois est ensuite séché dans une étuve de construction spéciale, où il reste pendant une quinzaine de jours, ou plus, après quoi il est bon à livrer. Le traitement par l'esprit de bois, pour l'extraction de la matière soluble avant l'imprégnation, a été également breveté par cette compagnie.

Les cylindres dans lesquels le bois est empilé ont 7 pieds de diamètre, et de 25 à 75 pieds de long. Le plus long a 105 pieds. Le bois qui doit être traité est chargé sur de petits wagonnets qui pénètrent dans les cylindres. M. Douglas Fox, dans un rapport lu à la dernière séance de la *British Association*, a constaté que le bois traité par le procédé américain n'est pas aussi bon conducteur de la chaleur que le bois non traité. Si un brûleur Bunsen est placé sous un échantillon de bois traité, d'un pouce d'épaisseur, et que quelques grains de poudre à canon soient placés sur la face supérieure, il s'écoulera

plusieurs heures avant qu'il ne passe à travers le bois une chaleur suffisante pour allumer la poudre. Le bois incombustible serait donc très utile pour protéger les magasins à munitions.

M. Fox a aussi mesuré le temps nécessaire pour fondre une quantité donnée de glace dans des boîtes en bois ignifugées et non ignifugées. Ce temps est deux fois plus considérable dans le premier cas.

On a constaté que le bois incombustible avait une tendance à corroder légèrement les ferrures, clous, etc., qu'il est un peu plus lourd et plus dur à travailler que le bois non traité, qu'il ne dure pas beaucoup, et qu'il absorbe de l'eau. Sa propriété de retenir l'eau et l'effet de l'alternance du mouillage et du séchage, sont, dit-on, très marqués, et ont fait l'objet d'une série d'expériences spéciales. Les produits ignifuges disparaissent, paraît-il, peu à peu, ou sont détruits d'une façon quelconque, de sorte que le bois devient aussi combustible qu'un bois ordinaire, et en quelque sorte davantage.

Le désavantage de l'emploi des composés ammoniacaux, au point de vue de la corrosion des objets métalliques qui peuvent se trouver en contact avec le bois, est, dit-on, atténué par l'addition d'hydrates ou d'oxydes de certains métaux, de manière à former des sels doubles et à neutraliser tout acide libre. Les sels de zinc paraissent être ceux qu'on emploie ordinairement.

J'ai fait des expériences dans des conditions variables de concentration et de mélange avec les sels suivants : chlorure stanneux, phosphate d'ammonium, alun ammoniacal, chlorure d'ammonium, alun de fer, phosphate de sodium, chlorure de zinc, aluminate de sodium, tungstate de sodium, plombite et silicate de sodium, stannate de sodium, sulfate de sodium, sulfate de manganèse, sulfate de zinc, sulfate de cuivre, borax et sulfate d'aluminium, sulfate d'ammonium, sulfate ferreux, bichromate de potassium et hydrate de zinc en solution dans un excès de soude caustique ou d'ammoniaque. La plupart de ces sels ou mélanges de sels seraient, dans la pratique, trop dispendieux. Les solutions contenant de l'acide libre attaquent le bois, et celles qui contiennent de l'alcali le rendent cassant après séchage.

L'appareil que j'ai employé pour ignifuger les échantillons de bois se compose d'un cylindre d'acier, dans lequel le bois a été soumis à l'action de la vapeur pendant un temps qui variait de quelques heures à plusieurs jours, selon la nature du bois. On détermina alors à l'intérieur du cylindre un vide d'environ 70 centimètres de mercure pendant environ la moitié du temps employé à la vaporisation. La solution ignifuge fut ensuite introduite dans le cylindre et y séjourna pendant près de 24 heures sous 300 livres de pression, mais ces conditions variaient d'ailleurs beaucoup suivant l'espèce de bois et les conditions dans lesquelles on l'avait reçu.

Pour déterminer le pouvoir hygroscopique du bois traité par ce procédé, une quantité pesée de sciure sèche fut exposée à l'air saturé d'humidité à une température de 25 à 30° C. pendant 18 heures, et on trouva qu'elle absorbait moins de 3 parties d'eau pour cent de son poids primitif. Le bois ignifugé est donc moins hygroscopique, si toutefois il l'est, que le bois ordinaire qui n'a pas été traité.

Procédé Nodon-Bretonneau. — Un appareil d'expérience pour le traitement du bois par l'électricité fonctionne actuellement dans les usines de MM. Johnson et Phillips, à Charlton, d'après le système Nodon-Bretonneau. Le bois à traiter est placé dans une grande cuve et immergé presque complètement, dans une solution contenant 10 °/₀ de borax, 5 °/₀ de résine, et 3/4 °/₀ de carbonate de sodium. La semelle de plomb, sur laquelle il est placé, est reliée au pôle positif d'une dynamo, le pôle négatif étant relié à une plaque identique disposée à la partie supérieure de manière à donner un bon contact électrique. Le circuit est complété par l'intermédiaire du bois lui-même.

Sous l'influence du courant, la sève paraît monter à la surface du bain, tandis que le borax et la solution de résine prennent sa place dans les pores du bois. Cette partie du procédé exige de 5 à 8 heures pour être complète. Le bois est alors enlevé et séché par un moyen artificiel ou naturel. Dans le dernier cas, on prétend que l'exposition à l'air pendant une quinzaine de jours, en été, le prépare très bien pour l'emmagasinage ordinaire de cinq ans.

Le courant est fourni à 110 volts et 18 ampères par pied cube de bois employé ; plus le bois est vert, mieux il se prête à ce traitement, parce que sa résistance électrique est moindre. Le liquide est maintenu à la température de 90° à 100° F.

En supposant le prix de l'énergie électrique à 0 fr. 10 par kilowatt (?), les frais de traitement par ce procédé, non compris le séchage, ne s'élèvent pas à 0,2 cent. par pied cube. Ceux qui ont introduit ce procédé en Angleterre ne prétendent pas donner une explication complète de sa marche, bien qu'ils la décrivent comme un cas d' « attraction électro-capillaire », mais ils déclarent que ses résultats sont safaisants, tout étonnants qu'ils puissent paraître. Ils constatent même que quelques bois, tels que le pin maritime du midi de la France, qu'on ne peut faire sécher convenablement, deviendraient, après ce traitement, utilisables et de bon service.

Procédé Hasselmann. — M. Hasselmann, de Munich, a inventé une méthode pour la préservation des traverses de chemin de fer, et qui a été employée avec succès par l'administration des Chemins de fer de l'Etat bavarois.

Son objet était de produire une union chimique du bois et de la substance préservatrice. Le procédé consiste en une double cuisson du bois, et en un traitement par l'acide sulfurique et le sulfate de fer. On place ensuite le bois dans un bain de chlorure de chaux, auquel on a ajouté un lait de chaux, à une température de 100° à 125° C. sous une pression de 40 livres par pouce carré. La première cuisson détruit les germes de fermentation, et provoque l'union mécanique du liquide préservateur avec la fibre du bois. La seconde durcit le bois, et change tellement son caractère, qu'il reste sec même lorsqu'il séjourne dans des endroits humides. L'opération complète dure environ 6 heures, et le prix de revient est excessivement faible.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 9 avril. — Discours prononcés par MM. Jules Lemaître, Maurice Lévy, Berthelot, Gaston Darboux, Cornu, Duclaux, Gaston Paris, Georges Perrot aux funérailles de feu J. Bertrand, membre de l'Académie des Sciences et de l'Académie française.

— Sur la transmission du rayonnement du radium au travers des corps. Note de M. H. Becquerel.

— Sur la densité et l'analyse du perfluorure de soufre. Note de MM. Moissan et Lebeau.

La densité du perfluorure de soufre a été trouvée égale à 5,03, moyenne de quatre expériences. L'analyse conduit à la formule SFl^6, qui confirme l'hexatomicité du soufre déjà démontrée par certaines combinaisons, surtout organiques.

— Sur les fougères fossiles enracinées. Note de M. Grand'Eury.

— De l'immunité contre le charbon symptomatique après l'injection du sérum préventif et du virus naturel isolés ou mélangés.

— M. Michelson est nommé membre correspondant pour la section de Physique.

— M. Debureaux soumet au jugement de l'Académie un mémoire intitulé : « Compte rendu d'expériences aérostatiques.

— M. Antoine Cros soumet au jugement de l'Académie « une théorie de la Gravitation ».

M. Lefort adresse un mémoire sur la géographie physique de la Lune.

— M. le Ministre des Affaires étrangères transmet à l'Académie deux communications du consul général de France à New-York au sujet des travaux poursuivis par M. Raoul Pictet pour la production économique de l'oxygène liquide ou gazeux.

— Observations du soleil faites à l'Observatoire de Lyon (équatorial Brunner de 0,16 m.) pendant le quatrième trimestre 1899 et résumé annuel par M. J. Guillaume.

— Sur certaines équations Monge-Ampère. Note de M. Clairin.

— Sur la représentation générale des fonctions analytiques quelconques. Note de M. Desaints.

— Nouveau mode d'entretien des diapasons. Note de MM. A. et V. Guillet.

— Sur la durée d'émission des rayons Röntgen. Note de M. Brunhes.

— Sur la réflexion et la réfraction des rayons cathodiques et des rayons déviables du radium. Note de M. P. Villard.

— Electrisation négative des rayons secondaires produits au moyen des rayons de Röntgen. Note de MM. P. Curie et G. Sagnac.

— Chaleur de formation du bioxyde de strontium hydraté et anhydre. Note de M. de Forcrand.

Chaleur de formation du bioxyde de strontium hydraté précipité pur + 26,576 cal.
anhydre + 10,875 cal.

La chaleur de formation du bioxyde de strontium anhydre est inférieure de plus de 1 calorie à celle du bioxyde de baryum; c'est l'inverse pour le bioxyde hydraté.

— Sur un nouveau mode de fractionnement de quelques terres rares. Note de M. Eug. Demarçay.

Ce mode de fractionnement consiste à faire cristalliser dans l'acide nitrique les azotates doubles magnésiens des terres rares.

— Formation de l'iodure de monomercurammonium par action ménagée de l'ammoniaque concentrée sur l'iodure de mercurediammonum. Note de M. Maurice François.

Si l'on ajoute d'une façon ménagée par petites portions et à intervalles éloignés de l'ammoniaque à de l'iodure de mercurediammonium, on obtient un composé intermédiaire qui est le monomercurammonium $HgIAzH^2$. La réaction est limitée et réversible. C'est un corps blanc sale, formé de cristaux microscopiques, différant de l'iodure de mercurediammonium en ce qu'il ne rougit pas à l'air et n'est pas soluble dans l'éther.

— Sur un séléniure de manganèse cristallisé et sur un oxyséléniure. Note de M. Fonzes-Diacon.

Ce séléniure MnSe de forme cubique a été préparé par l'action de l'acide sélénhydrique, sur une solution faiblement chlorhydrique d'acétate de manganèse, par réduction au four électrique du séléniate de manganèse par le charbon et par fusion à haute température du séléniure de manganèse précipité. On a obtenu un séléniure prismatique de même formule par l'action de l'hydrogène sélénié sur le chlorure de mangnèse porté au rouge. En réduisant le séléniate de mangnèse à haute température par l'hydrogène, on obtient un oxyséléniure vert.

— Sur l'action réductrice du carbure de calcium. Note de M. Geelmuyden.

Le carbure de calcium réduit, à une température élevée, l'acide borique avec formation de calcium ; il réduit aussi la pyrite, la panabase avec mise en liberté de fer ; l'antimoine de la panabase s'était volatilisé. Du reste, avec la galène, la stibine et le sulfure de magnésium, il y a réduction (?) et volatilisation du plomb, de l'antimoine et du magnésium. Le carbure de calcium est sans action sur le sulfure d'aluminium.

— Sur un nouveau mode de production des sulfates doubles de chrome. Note de M. Pagel.

On fond dans un creuset un mélange de 100 grammes de bisulfite de soude, 50 grammes de sulfate d'ammoniaque et 20 grammes de sulfate de chrome. On obtient ainsi un sel cristallin en fines aiguilles vertes ; les cristaux sont insolubles dans l'eau et les acides ; ils ne sont attaqués par la lessive de soude qu'en tubes scellés ; chauffés sur une lame de platine, ils deviennent rouge violacé et par refroidissement reprennent leur couleur verte normale.

— Dosage électrolytique du plomb dans le sulfate et le chromate ; application à l'analyse des verres plombeux et des chromates de plomb. Note de M. Marie.

Ce procédé consiste à dissoudre le sulfate de plomb dans un mélange d'acide nitrique et d'azotate d'ammoniaque. On prend par exemple 0,30 gr. de sulfate, 5 grammes d'azotate d'ammonium et une quantité d'acide nitrique telle que la quantité d'acide soit de 10 %, et on dose le plomb par électrolyse avec une électrode de platine et un courant de 0,3 ampère. Pour le chromate de plomb, on prend 0,05 de chromate, 2 grammes d'azotate et une quantité d'acide nitrique telle que la liqueur contienne 10 % d'acide libre.

— Sur l'acide $\alpha\alpha\beta$-triméthyl β oxyadipique. Note de M. E. Blaise.

On obtient l'éther méthylique de l'acide lactonique qui correspond à l'acide $\alpha\alpha\beta$-triméthyl β-oxyadipique en faisant réagir le lévulate de méthyle et le bromisobutyrate de méthyle en présence du zinc. L'éther lactonique ainsi obtenu est un liquide huileux, plus dense que l'eau, bouillant à 162-165° sous 19 millimètres, densité à 9° = 1.1334. Il perd, quand on le saponifie par HCl étendu, de l'acide carbonique et donne une lactone : cependant une partie de l'acide échappe à cette décomposition et l'on obtient un acide lactonique qui cristallise en beaux prismes fusibles à 108-109°. La lactone qui résulte de la perte de CO^2 a une odeur légèrement camphrée et bout à 234-236°. En même temps que cette lactone il se produit un acide non saturé, bouillant à 235-237°.

— Réaction du chlorure d'amyle sur le carbure de calcium. Note de M. P. Lefebvre.

Quand on fait passer des vapeurs de chlorure d'amyle sur du carbure de calcium chauffé au rouge naissant, on obtient des produits liquides qui sont constitués par deux amylènes, le méthyl$_2$-butene$_1$ (α-méthyléthyléthylène) et le méthyl$_2$-butène$_2$ (triméthyléthylène), et des produits gazeux qui sont un mélange d'acétylène, d'éthylène, de carbure, d'hylempis, d'hydrogène et d'azote introduit ; il n'y a pas de carbures acétylénique.

— M. Seyewetz adresse en note « sur la composition des précipités obtenus par réaction des colorants basiques sur les matières colorantes acides, et la sensibilité des réactions.

— MM. Ducretet et Popoff adressent, à propos d'une note de M. Thomas Tommasina du 2 avril, une réclamation de priorité relative à l'application directe du téléphone à la réception des signaux de la télégraphie sans fil.

Séance du 17 avril. — Sur la chaleur de combustion de quelques liquides très volatils. Note de MM. Berthelot et Delépine.

— Exploseur rotatif et dispositifs divers pour la production de puissants courants à haute fréquence. Note de M. d'Arsonval.

— Sur les stigmaria. Note de M. Grand'Eury.

— Influence des perturbations périodiques du demi-grand axe sur la valeur du moyen mouvement, déduite des observations d'une planète. Correction correspondante de la valeur primitivement adoptée du demi-grand axe. Note de M. A. Gaillot.

— Sur une formule simplifiée pour le calcul des réfractions astronomiques. Note de M. L. Cruls.

— Sur les séries de fractions rationnelles. Note de M. Emile Borel.

— Sur les caractéristiques des équations aux dérivées partielles et le principe de Huyghens. Note de M. J. Coulon.

— Mouvements tourbillonnaires à structure cellulaire. Etude optique de la surface libre. Note de M. Henri Bénard.

— Accroissements de résistance des radio-conducteurs. Note de M. Edouard Branly.

Les accroisssements de résistance offerts par certains radio-conducteurs sous les influences qui déterminent, en général, des diminutions de résistance, dépendent d'un état physique des couches isolantes interposées.

— L'inductance et les oscillations électrostatiques. Note de M. P. de Heen.

Si on détermine une oscillation de potentiel, cette oscillation se transmettra à distance, vraisemblablement par *Inductance* et non par *Influence* et, si l'on vient à mettre *un* des pôles d'une forte bobine, activée par un interrupteur Wehnelt, en communication avec un fil de cuivre tendu ou avec un carré de grosse toile métallique, les oscillations électro-magnétiques développées sont capables d'illuminer un tube à vide enfermé dans un étui en carton épais. Un radio-conducteur, très sensible, permet de reconnaître l'absence de l'oscillation électro-magnétique.

— Remarques à propos d'une note récente de M. G. Le Bon. Note de M. P. Curie.

L'auteur rappelle que tous les faits observés par M. G. Le Bon, à propos de la luminosité des sels de baryum, ont déjà été étudiés. En outre, il signale que les rayons que M. G. Le Bon désigne sous le nom de « Lumière noire », sont des rayons calorifiques infra-rouges. Graham a montré, en 1880, que l'ébonite était transparente pour ces rayons.

— Nouvelle réaction micro-chimique du palladium. Note de MM. E. Pozzi-Escot et Couquet.

On ajoute à une solution de chlorure de palladium de l'azotite de potassium, puis, immédiatement ensuite, un excès d'alcali caustique, potasse, soude ou ammoniaque. Il se forme de très beaux cristaux rhomboïdaux appartenant au système orthorhombique.

— Recherches expérimentales sur les phénomènes physiologiques accompagnant la chlorose chez les végétaux. Note de M. G. Curtel.

La chlorose résulte : 1° d'un affaiblissement notable de l'activité respiratoire et la diminution du rapport $\frac{CO^2}{O}$ des gaz échangés ; 2° de la diminution, puis de la cessation de la fonction assimilatoire, les chromoleucites étant impuissants à l'assurer ; 3° d'un très grand affaiblissement de la fonction respiratoire.

— Sur une sélaginellée du terrain houiller de Blanzy. Note de M. Zeiller.

— Subdivision du Sénonien (S. L.) du Portugal. Note de M. Paul Choffat.

— M. Boehm adresse de New-York une note relative au procédé électrique pour la production du carbure de calcium.

Séance du 23 avril. — M. le Président annonce la mort de M. Alphonse Milne-Edwards, membre de la section de zoologie.

Alphonse Milne-Edwards, après avoir conquis les grades universitaires : doctorat en médecine, en 1860 ; doctorat ès sciences, en 1861, à l'âge de 26 ans fut nommé professeur agrégé à l'Ecole de pharmarcie en 1874 et, l'année suivante, professeur de zoologie à la dite Ecole. Ses nombreux travaux portent sur la zoologie générale, l'anatomie, la paléontologie et même la physiologie médicale. En 1873, il fut lauréat de l'Institut, en 1876 professeur de zoologie au Muséum et, en 1879, membre de l'Académie des sciences. Il organisa, de 1880 à 1885, les expéditions scientifiques du *Talisman* et du *Travailleur* qui sont restées célèbres. La Société de géographie lui décerna, en 1884, la grande médaille d'or. En 1885, il fut élu membre de l'Académie de médecine, et il était, depuis 1892, directeur du Muséum. L'Académie des sciences l'avait nommé vice-président cette année.

— Sur les équations linéaires aux dérivées partielles du second ordre et sur la généralisation du problème de Dirichlet. Note de N. E. Picard.

— Sur les chaleurs de combustion et de formation des composés iodés. Note de M. Berthelot.

— Sur le tracé des rayures dans les bouches à feu. Note de M. Vallier.

— Sur les troncs debout, les souches et les racines de sigillaires. Note de M. Grand'Eury.

— Réponse à une réclamation de priorité de M. Curie, par M. Gustave Le Bon.

— M. Tommasina adresse une note à propos de la réclamation récente de MM. *Ducretet* et *Popof*, sur un nouveau type de cohéreurs autodécohéreurs.

— M. Bullier adresse une réclamation de priorité relative à une note récente de M. Geelmuyden sur l'action réductrice du carbure de calcium sur quelques sulfures métalliques, naturels ou artificiels.

— M. A. Graby adresse une note sur une « nouvelle méthode de photographie des couleurs ».

— M. le Ministre de l'Instruction publique transmet à l'Académie un article du *Journal de Saint-Pétersbourg*, sur les conclusions formulées par la Société astronomique russe, concernant la question de l'unification des calendriers Julien et Grégorien.

— Sur les termes complémentaires du critérium de Tisserand. Note de M. Gruey.

— Sur les équations différentielles d'ordre quelconque à points critiques fixes. Note de M. Paul Painlevé.

— Sur la généralisation du prolongement analytique. Note de M. E. Borel.

— Sur la constante diélectrique et la dispersion de la glace pour les radiations électro-magnétiques. Note de M. Gutton.

L'indice de réfraction de la glace diminue lorsque la longueur d'onde augmente, autrement dit, la *glace présente la dispersion normale pour les ondes magnétiques*. Le caractère normal de la dispersion de la glace est sans doute lié à sa grande transparence.

— Sur deux applications de la chambre claire de Govi. Note de M. Lafay.

— Sur la sensibilité maxima des cohéreurs employés pratiquement dans la télégraphie sans fils. Note de MM. Blondel et Dobkévitch.

— Sur les rayons du radium. Lettre de M. Dorn.

L'auteur appelle l'attention sur la note relative à la déviation des rayons émis par le bromure de baryum radio-actif dans le champ électrique, publiée par lui, le 11 mars dernier, dans les *Abhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Halle*. M. Lenard avait trouvé (*Wiedemann's Annalen*, t. LXV, p. 509, 1898), que l'action des rayons cathodiques sur un écran fluorescent est affaiblie ou renforcée par la création d'un champ électrique.

— Sur un thermo-calorimètre à déversement. Note de M. Massol.

— Nouvel indicateur pour l'acidimétrie. Son application au dosage de l'acide borique. Note de M. J. Wolff.

Le nouvel indicateur, employé pour le dosage de l'acide borique, est le salicylate ferrique en dissolution dans le salicylate de soude. Cette solution vire très nettement au moment précis de la saturation de l'acide sulfurique par la soude en passant du violet au ton orangé de la garance, teinte qui persiste en présence d'un excès d'alcali.

Pour doser l'acide borique, on procède de la façon suivante : On dissout 7,387 gr. de borax cristallisé dans l'eau distillée, on étend à 200 ; on prélève 20 centimètres cubes qu'on additionne d'un excès d'acide sulfurique à 1/10 ; puis, en présence de l'indicateur, on neutralise l'acide sulfurique par la soude normale. La liqueur, incolore au début, passe au violet clair, puis la nuance s'accentue, et enfin le virage caractéristique se produit ; à ce moment, on procède comme d'habitude, en ajoutant de la glycérine et quelques gouttes de phtaléine du phénol, puis on titre l'acide borique à l'aide de la soude normale. Le virage de la phtaléine est très net, car la présence de l'indicateur primitif n'entrave en rien la marche de l'opération.

Pour préparer le réactif, on dissout 5 à 6 grammes de salicylate de sodium en poudre dans 25 centimètres cubes d'eau distillée ; on ajoute, goutte à goutte, du perchlorure de fer étendu (solution de Fe^2Cl^6 de densité 1,280 étendue au 1/20) jusqu'à persistance d'un léger trouble ; filtrer, étendre d'eau pour faire 200 centimètres cubes. On divise la liqueur en deux portions égales que l'on traite : l'une par la soude (orangé foncé) et l'autre par l'acide (au rouge), et l'on mélange les deux liqueurs, puis on ajoute 10 grammes de salicylate de sodium en poudre. On emploie de 0,5 cc. à 1 centimètre cube de ce réactif pour les essais.

— Sur les séléniures et chloro-séléniures de plomb. Note de M. Fonzes-Diacon.

Le séléniure de plomb a été préparé à l'état cristallisé par réduction du séléniate par l'hydrogène ou le charbon et par l'action de l'hydrogène sélénié sur le chlorure de plomb réduit en vapeur dans un

tube de porcelaine, enfin, par fusion directe, au four électrique, du séléniure de plomb précipité. On obtient un chloro-séléniure de plomb par voie humide en faisant réagir l'hydrogène sélénié sur une solution de chlorure de plomb.

— Sur les sélénio-antimonites alcalins. Note de M. Pouget.

On obtient les sélénio-antimonites par l'action du séléniure d'antimoine sur les séléniures alcalins dissous. Si l'on additionne d'antimoine une solution de sélénium dans le sulfure de potassium ou de sodium, on obtient des sulfo-sélénio-antimonites, on peut aussi dissoudre du séléniure d'antimoine dans un sulfure alcalin.

— Recherches micro-chimiques sur l'yttrium, l'erbium et le didyme. Note de MM. Pozzi, Escot et Couquet.

Les sels d'yttrium donnent un chromate bien cristallisé par l'action du chromate d'ammonium. Avec une solution d'acide chromique dans l'acide sulfurique concentré, il se produit de petits cristaux bacillaires. Les sels d'erbium donnent, par les deux réactifs ci-dessus, des composés mal cristallisés ou ne cristallisant pas. Les sels de didyme donnent, avec le chromate d'ammonium, de volumineux cristaux orangé; avec le réactif de Couquet (acide chromique et acide sulfurique concentré), ils fournissent un précipité amorphe cristallisant à la longue en prismes.

— Mécanisme de la sénilité et de la mort des cellules nerveuses. Note de M. Marinesco.

— Hétéroplastie. Note de M. Alberto-Barbieri.

Séance du 30 avril. — Sur les planètes télescopiques. Note de M. C. de Freycinet.

Conformément aux idées de Laplace, les planètes télescopiques paraissent s'être formées successivement dans plusieurs couches sphériques concentriques au soleil. Dans chacun de ces anneaux, la matière cosmique a été animée à l'origine d'un mouvement de rotation commun, variable d'un anneau à l'autre, et a donné naissance, après la rupture, à plusieurs masses distinctes.

Des considérations théoriques basées sur ces prémisses nous ont, en effet, conduit aux conclusions analytiques suivantes, qui sont en accord avec les faits observés : 1° Si l'on divise les planètes en trois groupes, d'après leur inclinaison croissant de 10° en 10°, la distance moyenne au soleil des planètes de ces divers groupes est sensiblement constante ; 2° l'excentricité moyenne des orbites augmente d'un groupe à l'autre avec l'inclinaison ; l'écart entre les deux groupes extrêmes n'est pas inférieur à 52 %; 3° Si l'on forme deux zones à l'aide d'une sphère d'un rayon égal à la moyenne distance de toutes les planètes au soleil, l'excentricité moyenne des planètes de la première zone, ou planètes inférieures, surpasse de 20 % l'excentricité moyenne des moyennes des planètes extérieures. Le nombre des anneaux est cinq (pour la région occupée par 421 astéroïdes) et leur épaisseur moyenne aux $\frac{29}{100}$ du rayon de l'orbitre terrestre.

— Sur la transparence de l'aluminium pour le rayonnement du radium. Note de M. Henri Becquerel.

— Etude du fluorure manganeux. Note de MM. Moissan et Venturi.

Le fluorure de manganèse, qui a déjà été préparé et étudié par Brünner et Röder, peut facilement s'obtenir à l'état cristallin par l'action de l'acide fluorhydrique sur le manganèse ou par fusion du fluorure amorphe dans le chlorure de manganèse qui le dissout. Ce fluorure est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, il est facilement réduit par les métalloïdes et les métaux ; il peut fixer facilement le fluor et reproduire le sesquifluorure Mn^2Fl^6. Sa composition répond à la formule $MnFl^2$.

Le rédacteur scientifique du *Temps* ayant juré qu'à défaut de Cornélius Hertz, brûlé trois mois trop tôt, il ferait de M. Moissan un académicien, et ayant réussi, ne pourrait-il pas, maintenant que c'est fait, mettre une sourdine à sa clochette? Croit-il qu'il soit convenable d'avoir laissé passer la note suivante (*Temps*, 2 mai 1900) :

« Chacun s'informe également de l'époque probable où l'Académie procèdera à l'élection d'un secrétaire perpétuel et le Muséum d'histoire naturelle à celle d'un directeur. Quelques personnes bien informées déclarent formellement qu'aucune décision n'a encore été prise à ce sujet.

Enfin, très entourés, MM. Moissan et Guignard sont, bien qu'ils se défendent formellement d'accepter ces félicitations par anticipation, vivement complimentés par tous au sujet de leur nomination, le premier, à la place de professeur de chimie à la Sorbonne en remplacement de M. Troost, admis à faire valoir ses droits à la retraite, le second, aux fonctions de directeur de l'école de pharmacie de Paris, en remplacement de M. Planchon, décédé. »

Toute cette note, et nous avons supprimé le commencement, n'a été rédigée que pour arriver à cette conclusion — *in cauda venenum* : — « M. Moissan, bien qu'il se défende formellement d'accepter ces félicitations par anticipation, est vivement complimenté par tous au sujet de sa nomination à la place de professeur de chimie à la Sorbonne en remplacement de M. Troost, *admis à faire valoir ses droits à la retraite* ». Voyez-vous le bon apôtre (il ne s'agit pas du rédacteur scientifique du *Temps*), appelant l'attention de tous sur la mise à la retraite du titulaire d'une chaire qu'il convoite en le poussant par les épaules !

Remarquez qu'autrefois la mise à la retraite n'était jamais prononcée dans le courant de l'année scolaire, sauf le cas de force majeure. Enfin, quand un homme avait rendu à l'Enseignement supérieur des services éminents, comme M. Troost, on attendait qu'il demandât sa mise à la retraite. Rien ne pressait, du reste, puisqu'à la Sorbonne il y avait un autre professeur ayant trois ans de plus que M. Troost, et que la caisse des retraites est à sec. La note ci-dessus était donc parfaitement inconvenante.

— Carte agronomique du canton de Redon. De la composition des terres au point de vue de la chaux, de la magnésie, de la potasse et de l'azote. Note de M. G. Lechartier.

On peut évaluer approximativement de la manière suivante les surfaces appartenant à chacun des terrains qui constituent le sol du canton de Redon.

Granit	660
Précambrien, schistes et arkose de Bains	3 986
Silurien moyen. Grès Armoricain	1 806
Silurien moyen. Schistes d'Angers	3 224
Silurien supérieur. Schistes et grès de Poligné	4 214
Alluvions anciennes et modernes	5 500

Voici la proportion moyenne de chaux, de magnésie et de potasse contenue dans 1 000 kilogrammes de terre sèche.

	Chaux	Magnésie	Potasse
	Moyenne	Moyenne	Moyenne
Granit	0,65	0,84	3,44
Précambrien	0,71	1,00	2,48 à 5,15
Grès armoricain	1,08	0,93	2,68 à 3,53
Schistes d'Angers	0,58	1,35	2,34 à 4,19
Schistes et grès de Poligné	0,86	0,90	2,32 à 5,77
Alluvions	0,83	1,60	—

La richesse moyenne en azote est supérieure à $\frac{1}{1\,000}$ et varie de 1,09 à 1,35.

L'étendue des champs qui en contiennent moins ne dépasse pas les $\frac{14}{100}$ de la surface totale.

Les matières humiques des terres de la commune de Renac pour les 1 000 parties ont donné les moyennes suivantes :

Terres de landes ou bois	23,7
Défrichements de 3 à 20 ans	39,0
Prairies	41,8
Vieilles terres	34,2
Terres réputées bonnes	32,7

— Sur les tiges debout, les souches et les racines de Cordaïtes. Note de M. Grand-Eury.

— M. Suess est élu associé étranger en remplacement de Sir Edward Frankland.

— M. de Camas soumet à l'Académie un « Essai de théorie dynamique ondulatoire ».

— Sur une relation entre la théorie des groupes et les équations différentielles à points critiques. Note de M. P. Painlevé.

— Sur la fonction S introduite par M. Appell dans les équations de la Dynamique. Note de M. de Saint-Germain.

— Microscope solaire simplifié et perfectionné. Note de M. Deschamps.

— Sur une expérience de M. Jaumann. Note de M. Villard.

— Sur le rayonnement du radium. Note de M. P. Villard.

— Luminescence des gaz raréfiés autour d'un fil métallique communiquant à l'un des pôles d'une bobine Rhumkorff. Note de M. Borgmann.

— Sur l'hystérésis et la viscosité des diélectriques. Note de M. Beaulard.

— Sur le samarium. Note de M. Demarçay.

D'après l'étude qu'en a faite l'auteur de cette note, le samarium semble être un corps simple comparable aux autres éléments les mieux définis, et non un mélange. Les spectres d'absorption aussi bien que les spectres de lignes, comparés raie à raie par leur photographie, n'ont présenté absolument aucune variation, qu'on les observe dans les premières ou dans les dernières portions du fractionnement. Le poids atomique semble osciller entre 147,2 et 148, mais il n'a pas encore été déterminé d'une façon satisfaisante. L'azotate double de samarium et de magnésium est un corps bien défini, cristallisant en gros rhomboèdres fusibles entre 94°5 et 93°5.

— Sur les combinaisons des iodures métalliques et de l'anhydride sulfureux. Note de M. E. Péchard.

Quand on fait arriver un courant de gaz sulfureux dans une solution d'iodure de potassium, la liqueur se colore, non par mise en liberté d'iode, mais par suite de la formation d'une combinaison entre les corps réagissants. L'iodure solide absorbe aussi l'acide sulfureux, et cette absorption se fait très rapidement à 0°. Les iodures d'ammonium, de sodium, de baryum et de calcium jouissent de la même propriété; l'iodure d'argent absorbe également l'anhydride sulfureux. L'acide iodhydrique se combine au gaz sulfureux sans mise en liberté d'iode.

— Sur les gaz émis par les sources du Mont-Dore. Note de MM. Parmentier et Huron.

La composition des gaz émis par les sources du Mont-Dore est la suivante :

Acide carbonique	99,50
Azote	0,49
Argon	0,01
	100,00

— Bromuration par le bromure d'aluminium. Note de M. Ch. Pouret.

Cette méthode de bromuration n'est autre que celle de M. Gustavson qui a été étendue à un plus grand nombre de corps. Elle consiste à faire réagir le bromure d'aluminium sur les dérivés chlorés des corps dont on veut obtenir les combinaisons bromées.

— Action des éthers monochloracétiques sur l'acétylacétone sodée. Note de M. March.

L'acétylacétone sodée réagit sur l'éther monochloracétique pour donner un éther dicétonique.

$$CH^3CO - CHNa - CO - CH^3 + CH^2Cl - COOC^2H^5 = NaCl + \begin{matrix} CH^3 - CO \\ CH^3 - CO \end{matrix}\!\!>\!CH - CH^2 - COOC^2H^5$$

Le ββ-diacétylpropionate d'éthyle obtenu avec l'éther éthylmonochloracétique est un liquide distillant à 146°-147° sous 24 millimètres.

Le dérivé méthylique bout à 130°-132° sous 24 millimètres.

Le diacétylpropionate d'éthyle se combine à la phénylhydrazine en donnant une hydrazone qui se transforme rapidement en pyrazol en perdant H^2O.

L'hydrazone est en beaux cristaux fusibles à 88°.

— Action du chlorure d'éthylidène sur les phénols. Note de MM. R. Fosse et J. Ettlinger.

En appliquant la méthode indiquée par M. Fosse dans une précédente note, on a obtenu l'acétal d'orthocrésol (ébul. 173°-175° sous 16 millimètres). L'acétal de paracrésol a été préparé de la même façon (ébull. 200°-204° sous 22 millimètres). Enfin l'acétal de résorcine préparé par ce procédé a été trouvé identique à celui obtenu par M. Causse en faisant réagir la résorcine sur l'aldéhyde éthylique en présence d'acide.

— Sur la présence de la tyrosine dans les eaux de puits contaminées. Note de M. Causse.

Certaines eaux de puits contaminées ayant donné une teinte jaune avec le chloromercurate de paradiazobenzènesulfonate de sodium, on a recherché quelle était la cause de cette coloration. Traitées par le réactif suivant : réactif de Millon, 100 centimètres cubes, solution saturée de nitrate de potassium, 400 centimètres cubes, oxyde de mercure jusqu'à refus, elles donnent un précipité jaune abondant. On emploie 250 centimètres du réactif pour 25 litres d'eau.

La tyrosine a été caractérisée par son analyse et ses réactions.

— Etude de quelques transformations qui se produisent chez les planètes étiolées à l'obscurité. Note de M. André.

— Blastotomie spontanée et larves jumelles chez le *Petromyzon Planeri*. Note de M. Bataillon.

— Modifications de structure observées dans les cellules subissant la fermentation propre. Note de MM. Matruchot et Molliard.

— Les zones et les provinces botaniques de l'Afrique occidentale française. Note de M. Chevalier.

— Sur les granites et syénites quartzifères à œgyrine, arfvedsonite et œnigmatite. Note de M. A. Lacroix.

— Sur le gothlandien de la presqu'île de Crozon (Finistère). Note de M. Kerforne.

— Influence de la température sur la fatigue des nerfs moteurs de la grenouille. Note de M. Carvalho.

— Sur les fonctions de la tige cristalline des acéphales. Note de M. Coupin.

— Topographie de la sensibilité gustative de la bouche. Note de MM. Toulouse et Vaschide.

— M. Massau adresse le premier fascicule d'un mémoire sur l'intégration graphique des équations aux dérivées partielles.

— M. Pierre Landes adresse un projet de bateau qui remonte les fleuves par la résistance du courant.

— M. E. Ducretet adresse une note relative à la méthode et aux procédés radiotéléphoniques de M. Popoff.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la Ire partie (Ier semestre de l'année 1900) du tome XIV (4e série)

du *Moniteur Scientifique*

Brevets pris à Paris.

Brevets pris à Paris.

AVRIL 1900. — 700e Livraison.

Tannerie.

Corps gras

Varia.

Académie des sciences.

Société industrielle de Mulhouse.

Revue des brevets.

Brevets concernant les matières colorantes au point de vue de leurs applications à la teinture.

A. — *Brevets allemands accordés par l'Office de Berlin, du 25 octobre 1899 au 31 janvier 1900*, analysés par M. Gerber.

B. — *Brevets français*, analysés par M. Thabuis.

Brevets pris à Paris.

